ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 MARS 1902.

PRÉSIDENCE DE M. BOUQUET DE LA GRYE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président annonce à l'Académie que, en raison des fêtes de Pâques, la séance du lundi 31 mars sera remise au lendemain mardi 1er avril.

MÉDECINE. — Sur une forme d'ostéomyélite grave polymicrobienne, non suppurative. Note de M. Lannelongue.

- « La maladie que, depuis mes travaux, on désigne généralement sous le nom d'ostéomyélite arguë, avait, il y a longtemps, frappé l'attention par ses allures d'affection générale. C'est qu'en effet il était bien difficile de ne pas reconnaître un état dyscrasique de l'ensemble de l'organisme, dans un tableau morbide composé d'accidents qui rappelaient les formes les plus graves de certaines maladies : le rhumatisme, la fièvre typhoïde, la pyohémie. Aussi la microbiologie ne tarda-t-elle pas, dès son début, à démontrer l'origine microbienne de cette affection. Les premières recherches n'avaient tout d'abord fait connaître que la présence de microcoques ou de bactéries dans les tissus lésés. Ce fut Pasteur qui, en 1880, obtint avec le pus que j'avais retiré, sur un enfant vivant, d'un tibia atteint d'ostéomyélite aiguë sans abcès sous-périostique, des cultures du staphylocoque doré.
- » A partir de cette époque, les faits analogues se multiplièrent et bientôt les recherches expérimentales complétèrent le rôle pathogène du staphylocoque dans la production de l'ostéomyélite aiguë. Mais, plus tard, la question devait s'élargir et l'on reconnut que les staphylocoques ne sont

pas les seuls pouvant la produire; le streptocoque, le pneumocoque, le bacille typhique ont aussi ce pouvoir, ainsi que d'autres agents. La pluralité des espèces microbiennes engendrant l'ostéomyélite était dès ce moment établie. L'ostéomyélite aiguë, comme l'endocardite, comme la pleurésie purulente, peut être produite par des microbes différents. Toutefois une beaucoup plus grande fréquence est réservée au staphylocoque, qui demeure l'agent le plus ordinaire de la production, et l'on sait qu'il donne lieu à des signes particuliers, permettant de différencier cette ostéomyélite de celle produite par les autres agents. Mais, s'il en est ainsi lorsque l'affection a déterminé une réaction franchement suppurative, il n'en est plus de même tout à fait au début, et surtout dans certaines formes rares, encore mal connues, sur lesquelles je veux aujourd'hui appeler l'attention. Dans neuf cas observés par moi dans un temps de plusieurs années, je me suis trouvé en présence de maladies très aiguës, à début brusque rappelant le rhumatisme grave, marquées par une température de début dépassant 40°, arrivant à 41° dans deux cas, localisées d'abord en des points divers, les grands os longs d'habitude, les os du crâne ensuite; exactement, l'extrémité supérieure du fémur, quatre fois ; l'extrémité inférieure, une fois; l'extrémité inférieure de l'humérus, une fois; les os du crâne, trois fois.

» La température subit des oscillations de 1 degré et plus du matin au soir; mais elle persiste élevée; ce n'est que dans deux cas d'ostéomyélites du crâne, du temporal et du frontal, que la température s'est élevée de 1 degré seulement dans un cas.

» L'état général des sujets est celui des maladies graves : décoloration de la face, troubles gastriques, subdélirium quelquefois, douleurs diffuses, fréquence et petitesse du pouls.

» L'os atteint se montre, presque des le début, douloureux à une de ses extrémités. La douleur empêche les mouvements; ceux-ci l'exaspèrent. La recherche méthodique, par le toucher, des caractères de cette douleur, montre qu'elle devient atroce à l'extrémité atteinte; la jointure voisine est ordinairement immobilisée, mais elle ne paraît pas gonflée.

» La région envahie est, en général, un peu tuméfiée; mais, au début, pendant les premiers jours et quelquefois jusqu'à la fin, on ne découvre aucun abcès; au crâne, il survient un empâtement diffus, plus ou moins étendu, fermant les paupières quelquefois, avec saillie culminante sur un os, le frontal, le pariétal. Et puis les phénomènes vont s'aggravant, avec

ou sans rémission, jusqu'à la mort, qui est la terminaison la plus habituelle. La mort survient par le fait de l'infection qui se généralise et donne lieu à des phlegmons ou à des abcès multiples dans les membres, soit dans le tissu cellulaire, soit dans les gaines tendineuses, soit dans les jointures; à des bronchopneumonies ou à des pleuropneumonies; à des néphrites; à des complications intracraniennes, phlébite des sinus, méningite suppurée, lorsqu'il s'agit d'ostéomyélites des os du crâne; à des abcès multiples des viscères, c'est-à-dire à la pyohémie généralisée.

» Les sujets ne me paraissent guérir que si l'on intervient urgemment, d'après les indications fournies par l'état local. Or, localement, il n'y a pas d'abcès, au moins dans les premiers jours, et je n'ai trouvé de tumé-

faction que sur les os du crâne, jamais sur les os longs.

» L'intervention n'en est pas moins urgente et l'on doit y recourir sans attendre; elle est indiquée avec assez de précision, à mon sens, par l'examen de l'os, surtout en ce qui concerne la douleur communiquée. On procédera à sa recherche d'une manière systématique, c'est-à-dire avec méthode. Je veux dire qu'on explorera l'os atteint en exerçant une pression égale, point par point, à partir de l'extrémité saine jusqu'à la malade. Pour le fémur atteint vers le col fémoral, c'est-à-dire à la hanche, on exercera la compression digitale sur l'os, au côté externe de la cuisse de préférence, parce qu'il y est plus accessible, à partir de l'épiphyse inférieure en remontant jusqu'au grand trochanter. On réveillera une douleur très modérée d'abord, qui ira croissante jusqu'à devenir intolérable, et qui pourra même faire pousser des hurlements si l'on procède sans grands ménagements quand on s'approchera du grand trochanter.

» On trépanera cette extrémité et l'on ouvrira l'os largement, par deux ouvertures au moins, dont l'une sera placée au niveau du bulbe de l'os. Dans deux cas, on a trépané sur le grand trochanter et l'on a pénétré dans

le col fémoral par cette voie.

» Il ne sort pas de pus, mais du sang seulement. Cela m'est arrivé aussi au crâne où, malgré la présence d'un empâtement, on n'a pas trouvé de pus, ni à la surface de l'os, ni dans le diploé.

» Sans l'examen bactériologique, on ne comprendrait pas la nécessité

d'une opération.

» Or cet examen, fait quatre fois sur les neuf cas, toujours a donné chaque fois des résultats significatifs. On a, dans chaque cas, obtenu non seulement une culture de staphylocoque, mais on l'a toujours trouvé associé à

d'autres microbes, une fois au streptocoque, une fois au Bacterium coli et à un streptocoque, et une fois à un bacille court qu'on n'a pas déterminé; une quatrième fois, enfin, au Colibacille.

- » Cette association primitive, que je n'ai pas encore vue signalée dans l'histoire clinique de l'ostéomyélite, n'est peut-être pas sans jouer un rôle dans l'évolution ou plutôt dans la forme clinique qu'a revêtue cette affection.
- » Chaque espèce microbienne rencontrée peut, à elle seule, engendrer le processus d'une ostéomyélite; mais ses propriétés pathogènes y sont masquées et ne sauraient, en tout cas, être reconnues que si elles déterminaient des phénomènes spéciaux propres à cette espèce, et tel ne me paraît pas être le cas. La gravité de la maladie semble indiquer, d'autre part, qu'elles ne sont pas indifférentes les unes à l'égard des autres. On est alors amené à penser, conformément d'ailleurs à ce qu'enseigne l'expérimentation pour le streptocoque et le staphylocoque et pour d'autres espèces microbiennes, que l'association de ces microbes exulte leur virulence et aggrave l'affection.
- » Cette aggravation est telle, dans les faits que j'ai observés, que la réaction suppurative ne se fait que par exception et tardivement.
- » L'absence de suppuration, quand on ouvre un os dans les conditions précédemment décrites, n'est donc pas une erreur de diagnostic, ainsi qu'en témoigne l'examen bactériologique, ou plutôt la culture du sang pris avec toutes les précautions voulues dans l'os lui-même au moment où on le trépane. Il pousse dans les milieux ensemencés plusieurs espèces microbiennes, qu'on devra isoler et cultiver à part pour en déterminer la nature; dans une de nos observations, il y en avait trois.
- » La trépanation hâtive et large de l'os atteint au lieu d'élection constitue, pour cette forme d'ostéomyélite aiguë, infectieuse à un très haut degré, la vraie et presque l'unique planche de salut que nous ayons à notre disposition.
- » Chez la plupart des sujets, on a trouvé des portes d'entrée, telles qu'écorchures aux pieds, engelures, petits furoncles, dans les 15 jours qui ont précédé l'invasion de l'ostéomyélite.
- » Voici du reste, en résumé, une observation à laquelle les autres sont si comparables que je crois inutile de les rapporter.
- » Observation. R. C..., fille de 14 ans, bien portante jusque-là, ayant eu, 3 semaines avant son entrée à l'hôpital, des engelures aux pieds avec des exulcérations,

a été prise brusquement, le 9 mars dernier, de fièvre intense suivie immédiatement de douleurs dans l'aine gauche. On croit à un rhumatisme très aigu de la hanche. La température atteint 40°,8, les douleurs sont très vives; la face se décolore et traduit un état grave; il y a du délire la nuit. Le médecin pense alors à une ostéomyélite et envoie l'enfant à l'hôpital le 13 mars. On constate, à la visite du 14, un état général mauvais: pouls 120, température 41°. L'enfant se plaint de douleurs un peu partout; mais elle accuse surtout des douleurs aiguës dans le haut de la cuisse gauche, dans la région des adducteurs; le moindre mouvement l'exaspère.

» La hanche est un peu siéchie; on lui fait exécuter quelques petits mouvements, mais, si l'on en dépasse le champ, des douleurs vives se manifestent et arrachent des cris. Elle est vaguement plus volumineuse que l'autre; mais un examen minutieux n'y découvre aucun empâtement ni superficiel ni profond. Pas d'apparence d'abcès sous-

périostique.

» En examinant le corps du fémur de bas en haut par la compression avec les doigts, on développe une sensibilité manifeste déjà au-dessus du condyle externe.

» Puis, à mesure qu'on s'élève en suivant le corps de l'os en dehors et en comprimant à travers les muscles, on voit la douleur apparaître et devenir atroce en provoquant des cris au-dessous du grand trochanter.

» On fait le diagnostic d'ostéomyélite et l'on procède à la trépanation de l'os. Une première ouverture est faite dans la diaphyse au-dessous du grand trochanter; il ne vient que du sang. Une seconde est pratiquée dans le trochanter et poussée à travers cette éminence dans le col fémoral. Du sang pur seul s'écoule. On en prend dans l'os même avec des pipettes, pour être l'objet de cultures.

» Le soir, la température tombe de près de 2 degrés. Mais elle remonte le lendemain et elle continue à osciller pendant quelques jours entre 39° et 40°, 2. Il survient successivement des empâtements, dont l'un existait avant l'opération, dans les parties molles de l'avant-bras gauche, dans le coude, sur l'olécrâne droit, dans la main droite; il s'y fait du pus, et on les incise. Une pneumonie se déclare à droite, le 14 mars. Tous ces phénomènes vont diminuant peu à peu et, le 23 mars, c'est-à-dire hier, la pneumonie est en voie de résolution, les abcès se ferment, la température est à 38°, l'enfant se nourrit et se remonte.

» Il n'est pas survenu de pus par le drain laissé à la hanche et qu'on a retiré. »

MÉDECINE. — Remarques relatives à la démonstration des propriétés therapeutiques du méthylarsinate de soude. Note de M. Armand Gautier.

« A propos de la Note de M. A. Mouneyrat parue au dernier numéro des Comptes rendus (p. 667) je dois remarquer que la collaboration relative à l'étude du méthylarsinate de soude et corps analogues, dont il parle, a été expressément restreinte, dès le début, aux recherches purement chimiques. Après quelques essais qui nous démontrèrent la faible toxicité de ces sels, mon préparateur, M. Mouneyrat, m'ayant, à deux reprises, en

avril et mai derniers, exprimé le désir de prendre pour sujet de thèse de doctorat l'examen des propriétés thérapeutiques des composés organiques de l'arsenic analogues aux cacodylates, je lui répondis que je m'étais toujours réservé cette suite naturelle de mes recherches sur les applications médicales des cacodylates. Toutefois, encore préoccupé à cette époque d'autres travaux, aussi bien au laboratoire qu'à l'hôpital, j'acceptai la collaboration de M. Mouneyrat pour produire et étudier avec lui, mais au point de vue chimique seulement, les composés organiques nouveaux de l'arsenic que nous pourrions prévoir et préparer.

» C'est à ces circonstances que j'ai fait allusion dans ma Note du 10 fé-

vrier dernier (p. 331) en deux passages différents.

» Quant à l'observation que le méthylarsinate de soude peut être donné indifféremment en injections hypodermiques ou par la bouche sans provoquer ni douleur, ni renvois alliacés sensibles, ni hépatisme, ni albuminurie, et aussi quant à la démonstration première des propriétés thérapeutiques de ce précieux médicament, elles ont été d'abord faites par moi, en juin et juillet derniers, à l'hôpital Boucicaut. »

MÉCANIQUE. — L'extension du théorème de Lagrange aux liquides visqueux et les conditions aux limites. Note de M. P. Duhem.

« M. Boussinesq a bien voulu me signaler que le théorème de Lagrange avait été étendu aux liquides visqueux d'abord par de Saint-Venant (¹), puis par Bresse (²); M. H. Poincaré (³) a donné également une indication dans ce sens; la démonstration donnée par de Saint-Venant, puis par Bresse, est imitée de celle que Lagrange avait donnée dans le cas des fluides parfaits. La forme de celle que nous avons indiquée (⁴) est, peutêtre, un peu plus rigoureuse.

⁽¹⁾ DE SAINT-VENANT, Problème des mouvements que peuvent prendre les divers points d'une masse liquide, ou solide ductile, contenue dans un vase à parois verticales, pendant son écoulement par un orifice horizontal inférieur (Comptes rendus, t. LXVIII, 1869, p. 221).

⁽²⁾ Bresse, Fonction des vitesses; extension des théorèmes de Lagrange au cas d'un fluide imparfait (Comptes rendus, t. XC, 1880, p. 501).

⁽³⁾ H. Poincaré, Théorie des tourbillons, p. 193; Paris, 1893.

^(*) Sur l'extension du théorème de Lagrange aux liquides visqueux (Comptes rendus, t. CXXXIV, 10 mars 1902, p. 580). Dans l'énoncé du second théorème, les

- » De Saint-Venant a déjà signalé l'incompatibilité du théorème de Lagrange avec les conditions que le liquide doit vérifier au contact des solides qu'il baigne; nous voudrions insister sur cette incompatibilité.
- » Imaginons qu'un liquide visqueux, en contact avec des corps solides, soit en repos jusqu'à l'instant t=0 et qu'il entre alors graduellement en mouvement. Selon le théorème en question, les quantités $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ doivent être nulles dans tout le liquide visqueux, à tout instant t postérieur à O, sauf le long de certaines lignes ou de certaines surfaces singulières. D'ailleurs, celles-ci ne peuvent être surfaces de discontinuité pour u, v, w, car un fluide visqueux ne peut renfermer de telles surfaces. Dès lors, la circulation $\int (udx + vdy + wdz)$ doit avoir la même valeur le long de toutes les courbes fermées qui peuvent se transformer les unes dans les autres sans couper une ligne singulière le long de laquelle $(u^2 + v^2 + w^2)$ est infini.
- » Supposons d'abord le coefficient \mathfrak{C} différent de 0; au début du mouvement, le vecteur (p_x, p_y, p_z) est partout très petit; en chaque point de la surface de contact du solide et du fluide, sa projection sur la surface est inférieure à $-\mathfrak{C}$, en sorte que le liquide adhère au solide. La circulation le long d'une ligne fermée tracée sur la surface est la même pour le liquide et pour le solide.
- » Prenons, en particulier, l'intersection de la surface du solide par un plan perpendiculaire à l'axe instantané de rotation; soient $\mathcal A$ l'aire plane embrassée par cette courbe et Ω la vitesse angulaire instantanée de rotation; la circulation du solide le long de cette courbe est $2\mathcal A\Omega$. Cette circulation varie d'une manière continue lorsque le plan de la section varie d'une manière continue tout en restant perpendiculaire à l'axe instantané. Elle ne peut donc être égale à la circulation du liquide, qui ne varie que par sauts brusques.

» Supposons maintenant le coefficient & égal à 0, le coefficient de viscosité f demeurant négatif.

» Considérons un solide de révolution immergé dans un liquide visqueux indéfini. Jusqu'à l'instant t = 0, le système est immobile. A partir de l'instant t = 0, le solide se met à tourner autour de son axe, invariable dans l'espace; $\Omega(t)$ est, à l'instant t, la vitesse angulaire de ce mouvement.

mots: dérivées partielles d'ordre n doivent être remplacés par les mots: dérivées partielles d'ordres 1, 2, ..., n.

» Le fluide prend un mouvement qui est le même, à un même instant t, dans tous les plans passant par l'axe. Cette symétrie exige qu'aucune ligne singulière ne parte de la surface du solide, à moins que le prolongement de l'axe n'en soit une. A l'instant t, la circulation du liquide doit avoir la même valeur K(t) pour tous les parallèles tracés à la surface du solide. On trouve, sans peine, qu'en désignant par r la distance de l'axe à un point de cette surface, par n_i la normale en ce point vers l'intérieur du liquide, on doit avoir, en tout point de la surface du solide,

$$\frac{\mathrm{K}(\mathrm{T})}{\Omega(\mathrm{T})} \left[\frac{\mu \cos(n_i, r)}{\pi r^3} - \frac{f}{2\pi r^2} \right] + f = \mathrm{o},$$

identité que l'on ne peut vérifier en disposant du seul rapport $\frac{K(T)}{\Omega(T)}$.

» Donc le théorème de Lagrange, étendu aux liquides visqueux, est incompatible avec les conditions que ces liquides doivent vérifier au long des parois solides.

» Comment peut-on lever la contradiction à laquelle on est ainsi acculé? M. Boussinesq (') a indiqué un moyen d'y parvenir. Il consiste à admettre la proposition suivante:

» Lorsqu'un liquide visqueux part, à l'instant t = 0, d'un état de repos, les intégrales du mouvement, analytiques dans tout le fluide pour les valeurs positives de t, sont, en général, non analytiques, en tout point du fluide à l'instant t = 0.

» A l'appui de cette explication, M. Boussinesq a cité un remarquable exemple d'une telle intégrale.

» Toutefois, on ne saurait prouver que le problème hydrodynamique admet, en général, de telles intégrales; il n'est donc pas certain que la contradiction énoncée puisse être levée de la sorte. Nous aurons à chercher si elle ne mettrait pas à nu un vice caché, qui affecterait les principes mêmes de la théorie des fluides visqueux. »

⁽¹⁾ J. Boussinesq, Sur la manière dont les frottements entrent en jeu dans un fluide qui soit à l'état de repos, et sur leur effet pour empêcher l'existence d'une fonction des vitesses (Comptes rendus, t. XC, 29 mars 1880, p. 736). — Quelques considérations à l'appui d'une Note du 29 mars, sur l'impossibilité d'admettre, en général, une fonction des vitesses dans toute question d'Hydraulique où les frottements ont un rôle notable (Comptes rendus, t. XC, 1880, p. 967).

CHIMIE. — Hydrogénation directe des oxydes du carbone en présence de divers métaux divisés. Note de MM. Paul Sabatier et J.-B. Senderens.

« Ainsi que nous l'avons récemment fait connaître (Comptes rendus, t. CXXXIV, p. 514), l'emploi du nickel récemment réduit permet de réaliser facilement l'hydrogénation directe de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique à partir de l'hydrogène gazeux. Ainsi, à 350°, l'anhydride carbonique est rapidement transformé en méthane sans aucune réaction accessoire.

» Il en est de même de l'oxyde de carbone, quand on opère à 250°: en présence d'une dose suffisante d'hydrogène, tout l'oxyde de carbone se change intégralement en méthane, sans dépôt de charbon ni formation

d'anhydride carbonique.

- » Mais, au-dessus de 280°, on constate que les gaz qui proviennent de la réaction renferment toujours, à côté du méthane, une certaine proportion d'anhydride carbonique, en même temps qu'il se produit sur le nickel un dépôt noir de charbon très divisé. Cette formation simultanée de charbon et d'anhydride carbonique est due à une action spéciale que le nickel divisé exerce à cette température sur l'oxyde de carbone, action que nous avons directement constatée, ainsi que nous nous proposons de l'indiquer dans une autre Communication.
- » Cette action spéciale du nickel sur l'oxyde de carbone se produit parallèlement à la réaction d'hydrogénation qui fournit le méthane à partir de l'oxyde de carbone, et aussi à la réaction d'hydrogénation qui produit du méthane à partir d'une portion de l'acide carbonique formé. Ces deux dernières réactions sont l'une et l'autre d'autant plus aisées, et par suite la proportion d'anhydride carbonique obtenu sera d'autant moindre que la dose d'hydrogène sera plus grande dans le mélange gazeux. La proportion de gaz carbonique est d'ailleurs d'autant plus importante que la température est plus haute. Ainsi, en opérant à 380°, avec un mélange d'oxyde de carbone et d'un volume à peu près triple d'hydrogène, on a obtenu, pour les produits de la réaction, la composition suivante : 100°01 contenaient 10,5 d'anhydride carbonique, 67,9 de méthane, 21,6 d'hydrogène.

» Dans les mêmes conditions, à la même température, mais avec volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène (mélange désigné souvent sous le nom de gaz à l'eau), le gaz obtenu contenait pour 100 volumes : 52,5 d'anhydride carbonique, 39,8 de méthane, 7,1 d'hydrogène, 0,6 d'oxyde de carbone.

- » Si l'on augmente beaucoup dans le mélange la proportion d'oxyde de carbone, la réaction d'hydrogénation est de plus en plus affaiblie : il y a de l'hydrogène inutilisé, la proportion de méthane produit étant alors très réduite. Au contraire, la dose d'acide carbonique devient très forte.
- » Cobalt réduit. Le cobalt, réduit de son oxyde par l'hydrogène au-dessous de 450°, se comporte exactement comme le nickel réduit, aussi bien vis-à-vis de l'oxyde de carbone que vis-à-vis de l'anhydride carbonique, qui sont l'un et l'autre régulièrement hydrogénés et transformés en méthane.
- » Toutefois les réactions ne commencent qu'à des températures un peu plus hautes.
- » Avec l'anhydride carbonique, l'hydrogénation commence vers 300°: elle est rapide à 360°, plus rapide encore à 400°. On a sans aucune perturbation

 $CO^2 + 2H^8 = CH^4 + 2H^2O$.

- » Il n'y a ni production de charbon, ni production d'oxyde de carbone, ni oxydation permanente du métal.
- » Ainsi, avec un mélange contenant à peu près 4^{vol} d'hydrogène pour 1^{vol} d'anhydride carbonique (proportions théoriques de la réaction) la vitesse du gaz, qui était de 56^{cm²} par minute, s'est abaissée à 20^{cm²}, selon la formule

$$11 \text{ CO}^2 + 45 \text{ H}^2 = 9 \text{ CH}^4 + 9 \text{ H}^2 + 2 \text{ CO}^2 + 18 \text{ H}^2 \text{ O}.$$
Condensée.

- » Avec l'oxyde de carbone, la formation de méthane commence vers 270° et se produit facilement au-dessus de 300°.
- » Mais, comme avec le nickel, à partir de 300°, elle coïncide avec la destruction partielle de l'oxyde de carbone en charbon divisé et anhydride carbonique; le phénomène se présente avec une allure semblable à celle qui a été décrite plus haut.
- » L'activité hydrogénante du cobalt est moindre que celle du nickel, tandis que son activité pour provoquer la destruction de l'oxyde de carbone est au moins aussi énergique.
- » Les proportions d'anhydride carbonique seront donc plus importantes, dans des conditions analogues de réaction.

» Citons deux expériences:

» 1º Réaction effectuée à 320° avec un excès d'hydrogène; la composition centésimale du gaz a été 53,8 de méthane, 32,2 d'hydrogène, 14,0 d'oxyde de carbone, traces d'anhydride carbonique;

» 2º Réaction effectuée à 395°, avec un courant lent de gaz riche en oxyde de carbone; 100°° du gaz obtenu contenaient : 2,3 de méthane, 53,1 d'anhydride carbonique, 26,8 d'oxyde de carbone, 17,8 d'hydrogène.

» Dans ce dernier cas, le phénomène dominant est la destruction de l'oxyde de carbone.

» Platine, palladium, fer. — Le platine divisé, employé à l'état de mousse ou de noir, d'une grande activité, est impuissant à effectuer l'hydrogénation directe de l'anhydride carbonique ou de l'oxyde de carbone; au-dessous de 420°, il n'y a eu aucune formation perceptible de méthane.

» Il en est de même avec le *palladium* (mousse), et aussi avec le *fer réduit* de son oxyde par l'action prolongée de l'hydrogène à 500°.

» Cuivre réduit. — Le cuivre réduit est sans action appréciable sur le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

» Avec un mélange d'hydrogène et d'anhydride carbonique, on observe, seulement vers 430°, une réaction lente spéciale : il y a production d'eau et réduction de l'anhydride carbonique à l'état d'oxyde de carbone selon la formule

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O$$
.

» Ainsi, dans un des cas observés, le tiers de l'anhydride carbonique a pu être transformé en oxyde de carbone.

» Dans ce cas, la première étape de la réaction est seule parcourue; le cuivre est incapable de provoquer la deuxième, c'est-à-dire le changement de l'oxyde de carbone en méthane, transformation que le nickel et le cobalt ont été trouvés seuls capables de réalisér. »

M. MAURICE LEVY fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier sous le titre : « Éléments de Cinématique et de Mécanique, conformes au programme d'admission à l'École Centrale des Arts et Manufactures. »

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur un théorème de M. Frobenius.

Note de M. de Séguier, présentée par M. C. Jordan.

- « M. Frobenius a démontré récemment au moyen de la théorie des caractères cet important théorème : Si un g_{ab} (†) (a étant premier à b) G a un g_aA dont deux éléments ne soient jamais conjugués dans G sans coïncider, G a un g_b formé de ses e_b . En voici une démonstration très simple :
- » Lemme. Si un g_{ab} (a premier à b) G a exactement a éléments e_a , tels que $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$ et b éléments e_b , tels que β_1, β_2, \ldots , il est le produit direct d'un ga et d'un gb. En effet, d'après un théorème de M. Frobenius, on a $\alpha_i \beta_k = \beta_k \alpha_i$. Soient $\{\alpha_1, \alpha_2, \ldots\} = A, \{\beta_1, \beta_2, \ldots\} = B$; supposons d'abord que A soit un g_a . On ne pourra avoir $\beta_1 \beta_2 = \alpha_1$, d'où $\beta_4 = \alpha_4 \beta_2^{-4}$, car on en tire, en élevant à la puissance b, $1 = \alpha_1 b$. On ne pourra avoir $\beta_1 \beta_2 = \alpha_1 \beta_3$, d'où $\beta_4 \beta_2 \beta_3^{-4} = \alpha_4$; car, si $\beta_2 \beta_3^{-4} = \beta_4$, on a la même impossibilité; si $\beta_2 \beta_3^{-1} = \alpha_2$, on a $\beta_4 = \alpha_4 \alpha_2^{-1}$, $\beta_4^a = 1$; si $\beta_2 \beta_3^{-1} = \beta_4 \alpha_2$, on a $\beta_2 = \alpha_4 \alpha_2^{-1} \beta_4^{-1}$, d'où $\mathbf{1} = (\alpha_1 \alpha_2^{-1})^b$. Donc tout $\beta_i \beta_k$ est un β et B un g_b . Supposons maintenant que A soit un $g_{ab'}$ et B un $g_{ba'}$. Les β_i de A, étant des produits de α , sont permutables entre eux et forment dans A un $g_{b'}$ abélien normal $B' \equiv B$; de même les α_i de B y forment un $g_{\alpha'}$ abélien normal $A' \subseteq A$; soit $B = \sum A' \beta$. Chaque A' β contient un seul e_b tel que β et les $e_{a'}$ forment un $g_{a'}$, d'après un autre théorème de M. Frobenius. Donc les β_i de B forment un g_b qui est B. Donc A' = I = B'. (En général, si un g_a tel que A divise normalement un g_{ab} tel que $G = \sum A\beta$ et si chaque $A\beta$ contient un seul e_b tel que β , A en particulier ne contient aucun e_b autre que 1. Donc a est premier à b. A est formé des e_a , les e_b en nombre b forment un g_b tel que B, et G est le produit direct de A par B.)
- » Soit alors $a = p^{\lambda}q^{\mu}$... la décomposition de a en facteurs premiers. Le théorème est évident pour a = r, quel que soit b. Supposons-le vrai, quel que soit b pour les valeurs de a plus petites que celle considérée. A étant abélien d'après l'hypothèse, contient un $g_{av}^{-\lambda}$ et l'on pourra admettre

⁽¹⁾ J'écrirai g_m pour groupe d'ordre m, g^n pour groupe de degré n, g_m^n pour groupe d'ordre m et de degré n, e_k pour élément dont l'ordre divise k, et je dirai qu'un groupe G a un groupe G si G divise G.

que G contient un g_{n}^{λ} . Supposons donc que $a=p^{\lambda}$. Si A contient un $g_{p^{\delta}}(\delta = \lambda)$ normal D > 1, on peut admettre que G: D contient un $g_{b'}$ normal et par suite G contient un g_{bv}^{δ} , tel que F contenant normalement D et contenant, d'après ce qui précède, un g_b. Supposons donc que A n'admette aucun diviseur ≦A normal dans G. Un élément α de A est normal dans un $g_{ab'}$ contenant b' éléments e_b et a par suite b:b' conjugués à chacun desquels répondent aussi b' éléments e_b qui lui sont permutables. On a ainsi b', b:b'=b éléments e_{ab} qui ne sont pas des e_b . Chaque classe d'éléments e_a a d'ailleurs un et un seul représentant dans A. Il y a donc $b\left(a-{\scriptscriptstyle 1}
ight)$ éléments e_{ab} qui ne sont pas des e_b . Restent b éléments e_b . G, que je supposerai désormais représenté en gb (les symboles étant les complexes A β si $G = \Sigma A \beta$), aura donc b - 1 substitutions $\neq 1$, à savoir β_2, \ldots $\beta_b(\beta_1=1)$ hors des g_a qui fixent un symbole. Donc les g_a sont premiers entre eux deux à deux et G est un g_{ab}^b de classe b=1. Les conjugués de A fournissant b(a-1) éléments e_a différents de 1 et le nombre des e_b étant b, il n'y a dans G pas d'autres éléments. Soit A_x un quelconque des conjugués de A fixant le symbole x. On aura $G = \sum_{i=1}^{b} A_x \beta_i$. Chaque $A_x \beta_i$ change xen un symbole unique et distinct. Donc une séquence xy ne peut figurer que dans un seul β_i . Donc $\beta_i\beta_k$, ne pouvant être dans aucun des conjugués de A, sera un β . Donc $\Sigma \beta_i$ est un groupe.

» Si A est transitif, G l'est deux fois, donc d'ordre b(b-1). Donc b est de la forme q^{μ} , q étant premier. Donc a = b - 1 ou $p^{\lambda} = q^{\mu} - 1$. Donc p = 3, q = 2. Hors de ce cas, A, étant un g_a^{b-1} intransitif de classe b - 1, a pour constituants transitifs des g_a^a simplement isomorphes à A. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les expressions différentielles linéaires homogènes commutatives. Note de M. George Wallenberg, présentée par M. Picard.

« M. Floquet (Annales de l'École Normale, 2° série, t. VIII, Supplément, 1879, p. 49), à l'occasion de la décomposition des expressions différentielles linéaires homogènes en facteurs (symboliques) du premier ordre, a considéré de telles expressions commutatives du premier ordre. Je me propose, dans cette Note, d'examiner en général les conditions nécessaires et suffisantes pour que deux expressions

$$P_{n} = p_{0} y^{(n)} + p_{1} y^{(n-1)} + \ldots + p_{n} y,$$

$$Q_{m} = q_{0} y^{(m)} + q_{1} y^{(m-1)} + \ldots + q_{m} y,$$

dont les coefficients p_i et q_k sont des fonctions uniformes de la variable indépendante z, soient commutatives, c'est-à-dire pour que l'on ait

$$P_n Q_m = Q_m P_n$$
.

- » Il y a trois cas à distinguer:
- » Premier cas. P_n et Q_m sont toutes deux irréductibles dans le sens de Frobenius (voir Floquet, loc. cit.): dans ce cas, il faut et il suffit qu'on ait m=n et que les coefficients p_0 et q_0 ne différent que d'une constante, les autres coefficients étant égaux.
- » Deuxième cas. P_n est irréductible : alors m doit être un multiple de n(=kn), et Q_m se décompose en k facteurs d'ordre n commutatifs entre eux et avec P_n (voir le premier cas). Comme une expression P_4 du premier ordre doit être regardée comme irréductible, chaque expression Q_m , commutative avec P_4 , se décompose en m facteurs du premier ordre, commutatifs entre eux et avec P_4 ; elle peut être transformée dans une expression dont les coefficients, sauf un facteur commun exponentiel, sont constants (voir Floquet, loc. cit.).
- » Troisième cas. Ni P_n ni Q_m ne sont supposées irréductibles : ce cas ne peut être traité dans toute sa généralité, mais pour chaque valeur de m et n on a à résondre un problème spécial. Cependant il est à remarquer que les deux problèmes pour P_n , Q_{kn} et pour P_n , Q_{kn-4} ne diffèrent pas essentiellement, quand on suppose $p_0 = q_0 = 1$. J'ai déjà traité les problèmes P_2 , Q_2 ; P_2 , Q_3 ; P_2 , Q_4 ; P_2 , Q_5 ; P_3 , Q_3 , et je vais communiquer ici les résultats :
 - » I. Soient

$$P_2 = y'' + p_1 y' + p_2 y,$$

 $Q_2 = y'' + q_1 y' + q_2 y$

et

$$\mathbf{P_2}\mathbf{Q_2} = \mathbf{Q_2}\mathbf{P_2}.$$

- » a. $p_4 = q_4$, $p_2 = q_2 + \text{const.}$ (voir le premier cas).
- » b. Les expressions P₂ et Q₂ se décomposent en deux facteurs symboliques du premier ordre, tous commutatifs entre eux; elles peuvent être transformées par la même transformation (normale) dans des expressions linéaires ayant des coefficients constants, sauf un facteur commun exponentiel.
- » II. Soient P₂ et P₃ deux expressions linéaires homogènes du second et du troisième ordre avec des coefficients uniformes, les coefficients de γ''

et y" étant supposés égaux à l'unité, et

$$P_2P_3 = P_3P_2$$
;

on peut alors écrire

$$P_8 = Q_1 P_2 + P_4$$

où

$$P_1 = p_0 y' + p_1 y, \qquad Q_1 = y' + q_1 y.$$

» a. p_0 est une constante (qui peut être aussi nulle). Dans ce cas les expressions P_2 et P_3 se décomposent en deux et trois facteurs symboliques du premier ordre, tous commutatifs entre eux et peuvent être transformées par la même transformation dans des expressions ayant des coefficients constants, sauf un facteur commun exponentiel.

- » b. p_0 est une fonction de la variable indépendante z.
- » Alors, on trouve

$$P_{2} = \frac{1}{p_{0}^{2}} [p_{0}y' + (p_{1} - \omega_{1})y] [p_{0}y' + (p_{1} - \omega_{2})y],$$

où p_0 est une fonction doublement périodique (ou une de ses dégénéres-cences) définie par l'équation

 $p_0^{\prime 2} + 4p_0^3 + 4c_1p_0^2 + c_2p_0 - (\omega_1 - \omega_2)^2 = 0$

et

$$Q_{i} = y' + \left[\frac{p'_{0} + 2p_{1} - (\omega_{1} + \omega_{2})}{2p_{0}} + c\right]y;$$

 p_4 est une fonction uniforme de z arbitraire; c, c_4 , c_2 , ω_4 , ω_2 sont des constantes arbitraires.

- » Les problèmes P₂, P₄ et P₃, Q₃ appartiennent à la même catégorie (voir la remarque faite plus haut).
- » III. Soient P_2 et P_5 deux expressions du second et du cinquième ordre, les coefficients de y'' et $y^{(8)}$ étant supposés 1, et

$$P_{\mathbf{a}}P_{\mathbf{5}} = P_{\mathbf{5}}P_{\mathbf{2}}.$$

» On peut écrire

$$P_5 = R_4 P_2^2 + Q_4 P_2 + P_4 (P_2^2 = P_2 P_2),$$

où

$$P_1 = p_0 y' + p_1 y,$$
 $Q_1 = q_0 y' + q_1 y,$ $R_1 = y' + r_1 y.$

» $a. p_0$ est une constante.

- » Dans ce cas, les expressions P₂ et P₅ se décomposent en deux et cinq facteurs du premier ordre et peuvent être transformées comme plus haut.
 - » b. p_0 est une fonction de z.
 - » Alors, on trouve

$$P_{2} = \frac{1}{p_{0}^{2}} [p_{0}y' + (p_{1} - \omega_{1})y] [p_{0}y + (p_{1} - \omega_{2})y] = y'' + y_{1}y' + y_{2}y,$$

où

$$y_1 = \frac{p'_0 + 2p_1 - (\omega_1 + \omega_2)}{p_0}, \quad y_2 = \frac{p_0 p'_1 + p_1^2 - (\omega_1 + \omega_2)p_1 + \omega_1 \omega_2}{p_0^2};$$

p_o est une fonction doublement périodique définie comme plus haut;

$$q_0 = p_0 + 1$$
, $q_1 = \frac{y_1 q_0}{2} - \frac{q'_0}{2} + c$, $r_1 = \frac{y_1}{2} + c'$;

la fonction p, reste arbitraire (1). »

ÉLECTRICITÉ. — Oscillations propres des réseaux de distribution électrique. Note de M. J.-B. Pomer, présentée par M. A. Potier.

« Les phénomènes de résonance observés dans la pratique des distributions d'énergie par courants alternatifs appellent une étude détaillée des conditions dans lesquelles peuvent se développer les oscillations propres des réseaux. Dans un seul circuit, comprenant résistance et self-induction, coupé par un condensateur, il peut, dans certains cas, y avoir des oscillations amorties dues à l'échange entre l'énergie électrique du condensateur et l'énergie magnétique de la self-induction. Dans un réseau de conducteurs, s'il n'y a en jeu que de l'énergie magnétique, il ne peut pas se développer d'oscillations. C'est ce que nous nous proposons de démontrer ici.

» Les équations de continuité permettent d'exprimer un certain nombre des intensités de courants en fonction des n autres, que nous prendrons pour variables. Soient alors

$$f = \sum a_{ij} x_i x_j$$

⁽¹⁾ Des explications plus détaillées se trouveront dans un Travail qui va paraître dans l'Archiv der Mathematik und Physik.

l'équivalent mécanique de la chaleur de Joule,

$$\mathbf{F} = \mathbf{\Sigma} \mathbf{A}_{ij} x_i x_j$$

l'énergie potentielle magnétique,

$$W = \Sigma E_i x_i$$

l'énergie fournie au système, les équations de Kirchhoff se réduiront à

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{d}{dt} \frac{\partial F}{\partial x} = 2E$$
 (n équations).

Or $\frac{d}{dt}$ est un symbole qui se traite comme une quantité algébrique; donc l'équation caractéristique, exprimée en fonction de l'inconnue λ , sera le déterminant du système

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial F}{\partial x} = 0.$$

Par suite, les racines seront telles que $f + \lambda F$ satisfera aux conditions que l'on obtient en exprimant que $f + \lambda F$ est maximum ou minimum. Ces deux fonctions f et F sont essentiellement positives; donc les racines sont toutes réelles et négatives.

» Par suite, si l'on abandonne le système à lui-même, l'intensité x aura une expression de la forme

$$x = \Sigma C e^{\lambda t},$$

où toutes les quantités λ sont négatives. Donc il ne pourra se former d'oscillations électriques amorties ou non. Celles-ci ne pourraient résulter que de l'échange des énergies électriques des condensateurs et magnétiques des bobines. »

ÉLECTRICITÉ. — Des forces qui agissent sur le flux cathodique place dans un champ magnétique. Note de M. H. Pellat, présentée par M. Lippmann.

« Dans une Note récente (10 février 1902) j'ai signalé que le flux cathodique ordinaire (flux A) placé dans un champ magnétique intense dessine le tube de force magnétique ayant pour base cette cathode. J'ai appris depuis que M. Aimé Witz est probablement le premier auteur qui ait

signalé que les rayons cathodiques suivaient les lignes de force d'un champ magnétique intense, sans indiquer toutefois que l'ensemble forme un tube de force homogène (¹), ce qui distingue le phénomène de celui présenté par d'autres rayons qui suivent aussi les lignes de force, mais qui, partant des bords des électrodes d'une façon irrégulière, ne dessinent nullement le tube ayant pour base l'électrode.

» Comme tout le monde le sait, le flux cathodique dans un champ . magnétique faible est dévié par la force électromagnétique perpendiculairement aux lignes de force. On peut supposer alors que le phénomène, dans lequel le flux cathodique forme un tube de force à parois parfaitement nettes dans un champ intense, est dû à ce que ces rayons s'enroulent autour des lignes de force par suite de la force électromagnétique, et que ces spires, très voisines de l'axe, dessinent grossièrement cet axe lui-même. Le but de cette Note est de montrer que cette explication est inexacte, et qu'il existe une cause qui tend à diriger les rayons cathodiques suivant les lignes de force. Cette cause augmente très rapidement avec l'intensité du champ, de façon que, si l'action de la force électromagnétique est prépondérante dans les champs faibles, elle commande complètement le phénomène dans les champs forts, masquant l'effet de la force électromagnétique. C'est pour cela qu'avec des pressions voisines de omm, 5 de mercure et des champs ne descendant pas au-dessous de 300 unités, que le champ soit fort ou faible, le flux cathodique forme toujours le tube de force, comme je l'ai dit dans ma dernière Note, et paraît insensible à l'action de la force électromagnétique.

» Les expériences qui mettent hors de doute ce que je viens d'indiquer ont été faites, entre autres, avec une ampoule cylindrique ayant 3cm de diamètre, pourvue de deux électrodes en aluminium, l'une formant un plateau carré, l'autre un disque circulaire, ayant chacune environ 1cm² de surface, placées en face l'une de l'autre à 2cm, perpendiculairement à l'axe horizontal du tube, et centrées sur cet axe. Devant l'électrode carrée, prise le plus souvent comme cathode, est placée verticalement une petite tige de verre portant en face du milieu de l'électrode un disque de verre de 5mm de diamètre, percé d'un trou destiné à délimiter un pinceau de rayons cathodiques. Cette ampoule a été disposée de façon que son axe horizontal fit un angle d'environ 45° avec les lignes de force sensiblement horizontales

⁽¹⁾ AIMÉ WITZ, Exploration du champ magnétique par les tubes à gaz raréfiés (Comptes rendus, t. CX, 1890, p. 1002).

aussi; en laissant fixe l'ampoule, j'ai fait varier la pression du gaz depuis o^{mm}, 7 (Geissler) jusqu'à o^{mm}, 01 (Crookes), par degrés rapprochés, et le champ depuis 140 jusqu'à 400 unités, par la variation de l'intensité du courant dans l'électro-aimant. J'ai été ensuite jusqu'à 5000 unités, en déplaçant l'ampoule.

» Pour un champ de 140 unités, l'action observée est à peu près celle que donnerait la force électromagnétique agissant seule : le faisceau cathodique se recourbe vers le haut ou vers le bas suivant le sens du champ, de façon que son extrémité vienne frapper le verre de l'ampoule dans le voi-

sinage du plan vertical V passant par l'axe de celle-ci.

» Si l'effet observé dans les champs intenses était dù à l'enroulement des rayons cathodiques autour des lignes de force, on devrait, quand le champ augmente progressivement à partir de 140 unités, voir l'extrémité du faisceau cathodique décrire un grand nombre de spires de plus en plus serrées, jusqu'à ce que chacun des rayons issus de la cathode simule la ligne de force autour de laquelle il s'enroule. Or, ce n'est pas du tout ce qu'on observe : le champ croissant à partir de 140 unités, on voit simplement l'extrémité du faisceau cathodique s'écarter de plus en plus du plan V, jusqu'à ce qu'il se soit placé dans un plan horizontal passant par l'axe de l'ampoule; à partir de ce moment, le faisceau cathodique dessine le tube de force, et la netteté des bords est d'autant plus grande que le champ est plus intense.

» Ainsi ce phénomène est complètement distinct de celui que M. Birkeland a observé dans des champs faibles, où la direction générale du faisceau cathodique était bien celle du champ magnétique, mais grâce à l'enroulement des rayons cathodiques sur un cône d'après l'action électromagnétique ordinaire, comme l'a expliqué M. Henri Poincaré et comme l'ont vérifié expérimentalement MM. Wiedemann et Wehnelt.

» La parfaite continuité du phénomène que j'ai observé avec l'intensité du champ le rend distinct aussi du phénomène signalé par M. Broca, qui apparaît brusquement pour un champ d'intensité déterminée.

» Quelle peut être cette cause, indépendante du sens du champ, augmentant rapidement avec l'intensité de celui-ci, qui dirige les rayons cathodiques dans le tube de force d'un champ magnétique intense?

» Tous les phénomènes que j'ai observés jusqu'à présent s'expliquent bien dans l'hypothèse où la création du champ magnétique feraît naître dans l'ampoule un frottement anisotrope pour les particules constituant les rayons cathodiques: le frottement serait beaucoup plus énergique dans la direction perpendiculaire aux lignes de force que dans la direction même

de ces lignes.

» Voici du reste une expérience qui montre que le champ magnétique produit quelque chose d'analogue à un frottement, même dans le sens des lignes de force. Lorsque la pression est assez forte pour que les rayons cathodiques n'atteignent pas l'extrémité de l'ampoule en l'absence du champ, en produisant celui-ci, les rayons cathodiques se resserrent de toute part autour de la cathode, beaucoup plus dans la direction perpendiculaire aux lignes de force que suivant le sens de ces lignes; mais, même dans ce sens, le flux cathodique s'éloigne moins de la cathode qu'en l'absence du champ. En outre, si l'on augmente l'intensité de celui-ci, la portion du tube de force dessinée par les rayons cathodiques se raccourcit.

» Comme le dessin du tube de force par ces rayons est aussi net dans un champ uniforme que dans un champ qui ne l'est pas, on ne saurait attribuer ces frottements à des courants de Foucault qui se développeraient à l'intérieur des particules mobiles constituant le flux cathodique, sup-

posées conductrices. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — Les ondes hertziennes dans les orages. Note de M. Firmin Larroque, présentée par M. A. Cornu.

- « Dans une précédente Note (juin 1901), j'ai fait connaître que les orages émettent des ondes électriques susceptibles de se propager à des distances énormes, et que j'avais observé ces phénomènes au moyen d'une courte antenne réceptrice verticale, communiquant avec la terre, pourvue à sa partie supérieure d'un plateau métallique horizontal, et interrompue en un point où était inséré un micromètre à étincelles spécial et abrité. Une faute typographique m'a fait dire que les étincelles étaient observées sans grossissement : c'est sous grossissement qu'il fallait lire. Ne m'occupant que des orages éloignés, je n'ai observé que des étincelles dont la longueur variait entre 1 et 5 microns environ.
- » En compulsant, pour la période de mai à septembre 1901, mes relevés et les cartes du temps et statistiques d'orages, j'ai remarqué que, pendant les orages très éloignés, la suppression du plateau horizontal rendait le système inerte, alors que la suppression de la partie aérienne de l'antenne n'avait aucun effet sur la sensibilité de l'appareil. Les vibrations électriques étaient donc horizontales, ou du moins plus rapprochées de l'horizontalité que de la verticalité.

- » Si l'orage était peu distant (300^{km} au maximum) et en vue, l'inverse avait généralement lieu. Les vibrations électriques étaient donc verticales ou voisines de la verticalité.
- » Des résultats similaires peuvent être obtenus avec une ampoule à vide, pareille à celles de Crookes, mais contenant un tourniquet à une seule ailette en aluminium poli montée sur un axe en verre et équilibrée par un minuscule contrepoids également en verre. Ce tourniquet obéit à la pression des ondes électrolumineuses ou hertziennes, laquelle résulte des tensions électrostatique et électrodynamique, et tend, par répulsion, à orienter l'ailette métallique parallèlement aux radiations. Cette pression est la cause principalement efficiente du fonctionnement des cohéreurs.
- » Les vibrations verticales sont directes. Les vibrations horizontales sont-elles diffractées, réfléchies, réfractées ou secondaires? Pour les très longues distances, une explication basée sur la diffraction me paraît insuffisante. »

PHYSIQUE. — Contribution à l'étude des tuyaux sonores. Note de M. C. Maltézos, présentée par M. A. Cornu.

- « J'ai l'honneur de soumettre à l'Académie quelques observations relatives aux tuyaux sonores, lesquelles contribueront, je pense, à leur théorie, encore incomplète.
- » La bouche des tuyaux constitue une espèce d'ajutage divergent, formé par la lèvre supérieure et le seuil. Le gaz sortant par la fente ne se moulerait pas sur le seuil, mais il doit se former, croyons-nous, au bas du courant, une raréfaction qui se compléterait par un contre-courant d'air de l'extérieur vers l'embouchure.
- » La première idée de cette hypothèse m'a été inspirée par deux observations de mes compatriotes, M. G. Athanasiadis, d'une part, et MM. J. Kouris et C. Botsis, de l'autre. Le premier a observé, en effet, que, si l'on pose une flamme extérieurement près de la bouche d'un tuyau sonore et au-dessous du seuil, la hauteur du son rendu par le tuyau s'élève; depuis, les deux autres ont observé que, si on laisse échapper un gaz, à froid, au-dessous du seuil, la hauteur du son, donné par le tuyau, varie.
- » Il est donc probable qu'un courant d'air a lieu de l'extérieur vers la bouche, par la partie inférieure, quand un tuyau résonne. En posant une feuille de papier près de la bouche, appuyée sur le banc de la soufflerie,

nous avons observé que cette feuille est entraînée vers l'embouchure, quand le tuyau résonne, et elle vient la couvrir (elle se colle sur la partie inférieure du tuyau); elle est donc pressée par le courant extérieur, qui doit avoir une résultante moins inclinée vers la paroi du tuyau que celle du courant sortant.

- » L'air de ce courant extérieur provient surtout de l'endroit situé audessous du courant sortant, comme l'observation suivante peut le prouver. Si l'on pose le doigt au-dessous de la bouche, de façon que sa largeur devienne assez petite pour que le tuyau ne donne aucun son, le courant sortant continue à exister, et alors il touche les deux lèvres (la lèvre inférieure étant maintenant le doigt). Mais si, tout en continuant à y appliquer le doigt, on le relâche un peu de façon qu'un canal se forme entre le doigt et le tuyau, le contre-courant se rétablit et le tuyau résonne de nouveau.
- » Pour voir si ce courant extérieur entre dans le tuyau, nous avons développé au-dessous de l'embouchure des vapeurs d'acide chlorhydrique d'ammoniaque et nous avons retrouvé ensuite du chlorure d'ammonium déposé sur l'intérieur du biseau de la lèvre supérieure, ce qui montre que le gaz environnant entre, et s'infléchit vers le haut, entraîné probablement par le courant sortant de la fente (¹).
- » Ce courant entrant est intermittent périodiquement. En effet, en posant une petite flamme au-dessous du seuil, et en regardant son image dans un miroir tournant, nous avons remarqué que l'image devient périodiquement ondulante, quand le tuyau résonne. Et si l'on force le courant d'air de façon qu'un tuyau ouvert donne le premier harmonique, on voit la longueur d'onde de la sinusoïde lumineuse devenir moitié moindre. Et l'on pourrait projeter ces phénomènes sur un écran si l'on disposait une petite flamme de grand éclat.
- » Après avoir montré l'existence de ce contre-courant périodique, citons en terminant une expérience qui montre l'influence de la région extérieure, voisine de l'embouchure, sur la hauteur du son, provenant peutêtre de l'influence exercée sur les deux courants. En construisant une boîte entourant le tuyau, sans toucher à l'embouchure, mais ayant deux ailes

⁽¹⁾ Je ne m'occupe pas dans cette Communication de ce qui se passe à l'intérieur du tuyau, sujet d'ailleurs examiné par plusieurs physiciens. Mais je dois noter que si, au-dessous du seuil débouche un tuyau donnant issue à un courant de fumée (du tabac à fumer), on voit une partie de la fumée sortir de l'ouverture supérieure, dans les tuyaux ouverts.

perpendiculaires à la bouche, on obtient un abaissement de la hauteur du son, devenu sensible par des battements avec un second tuyau à l'unisson avec le premier, quand celui-ci était libre. On peut obtenir le même résultat plus simplement, en posant deux livres, par exemple, de part et d'autre du tuyau, près de l'embouchure et perpendiculairement à la bouche. »

CALORIMÉTRIE. — Chaleur spécifique des corps au zéro absolu. Note de M. Ponsor, présentée par M. Lippmann.

« Soit un mélange gazeux homogène de corps en équilibre chimique

$$A + B \stackrel{>}{\rightleftharpoons} M + N$$
,

sous un volume V et à une température T. Les corps de chaque système étant supposés en proportions équivalentes, le déplacement de l'équilibre pourrait donner un système $\mathbb A$ comprenant exclusivement les corps $\mathbb A$ et $\mathbb B$ à l'état gazeux, ou le système antagoniste $\mathbb M$ comprenant les corps $\mathbb M$ et $\mathbb N$ à l'état gazeux, sous le même volume $\mathbb V$ et à la même température $\mathbb T$. Par la considération de cycles isothermiques décrits avec chacun des deux systèmes $\mathbb A$ et $\mathbb M$ et le mélange en équilibre, on peut facilement établir que la formation de dm équivalents des corps $\mathbb M$ et $\mathbb N$ se produit sous volume constant avec une variation d'entropie $d\mathbb S$, telle que $\frac{d\mathbb S}{dm}=+\infty$ dans le système $\mathbb M$. Par conséquent, comme les systèmes considérés sont toujours homogènes, il y a une composition caractérisée par la fraction x_0 des corps $\mathbb M$ et $\mathbb N$ formés pour laquelle $\frac{d\mathbb S}{dm}=0$.

- » Supposons que le système $\mathfrak M$ augmente dans une élévation de température : $\frac{dS}{dm}$ est positif à l'équilibre.
- » A la température T, cet équilibre est caractérisé par une fraction x_e des corps M et N formés, telle que $x_e < x_0$. Avec la composition caractérisée par x_0 , il y aura équilibre à une température $\mathbb{C} > \mathbb{T}$; donc $\frac{d\mathbb{S}}{dm}$ croît avec T, et, par suite, $\frac{ds}{dm}$ est positif. C'est une conclusion que j'ai déjà tirée dans une Note précédente, mais pour les températures supérieures à celle pour laquelle il y a équilibre avec une composition donnée; elle est, d'ailleurs, mieux établie ici.
- » Lorsque T décroît, la valeur x_0 , pour laquelle $\frac{dS}{dm} = 0$, décroît et tend vers zéro pour T = 0. Mais, lorsque T décroît, si le volume V n'est pas

suffisamment grand, les systèmes considérés cessent d'être homogènes. A une température suffisamment basse et sous un volume φ convenable, le système $\mathcal A$ comprendra les corps A et B solides et en vapeur, le système $\mathcal M$ les corps M et N solides et en vapeur. En passant progressivement du premier système au deuxième, on aura ensemble les quatre corps solides avec leurs vapeurs, depuis la composition x_i jusqu'à la composition x_2 ; x_2 , défini par $\frac{d\mathcal{S}}{dm} = 0$, est plus petit que x_0 ; défini par $\frac{dS}{dm} = 0$ et $x_0 < x_4$.

» $\frac{dS}{dm}$ a une valeur finie positive pour x_2 , cette valeur croît au delà de toute limite quand x tend vers zéro; de x_1 à x_2 , $\frac{dS}{dm}$ a une valeur finie négative, et cette valeur décroît au delà de toute limite quand x tend vers 1.

» Lorsque T décroît jusqu'à la valeur zéro, $\frac{dS}{dm}$ a toujours une valeur finie négative pour les valeurs de x comprises entre x_4 et x_2 ; de plus, lorsque T=0, on a $x_2=x_0=x_4=0$ et $x_2=1$. S_A , S_B , S_M , S_N ; C_A , C_B , C_M , C_N étant l'entropie et la chaleur spécifique de chacun des corps A, B, M, N, isolé des autres et supportant la pression exercée par sa vapeur saturante, on peut déduire facilement de ce qui précède que $S_A + S_B^* - (S_M - S_N)$ tend vers une valeur finie pour T=0, ce qui exige

$$C_A + C_R = C_M + C_N$$

d'où la loi suivante:

» Au zéro absolu, deux systèmes de corps solides comprenant les mêmes éléments ont même chaleur spécifique.

» Cas particulier. — La chaleur spécifique d'un composé à l'état solide est égale à la somme des chaleurs spécifiques de ses éléments séparés et à l'état solide.

» Cette loi découle simplement de l'une de celles que je vais établir :

» La variation de l'entropie dans la vaporisation de l'unité de masse d'un corps solide est, à T,

$$S_{T} = (v - u) \frac{df}{dT};$$

elle est finie, quel que soit T, et, en particulier, quand T = 0; sa valeur limite est alors $2\frac{fv}{T}$. Or

$$S_T = S_0 = \int_0^T \frac{dc}{dm} d\log T$$

ce qui exige $\frac{dc}{dm}$ = o pour T = o.

» Autre démonstration :

$$\frac{dc}{dm} = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}.$$

L et T tendent simultanément vers zéro, de là $\frac{dL}{dT} = \frac{L}{T}$ tend vers zéro.

- » La chaleur spécifique d'un corps solide et celle de sa vapeur maintenue saturante tendent vers la même valeur pour T=0.
- » Or, pour élever la température d'une vapeur et la maintenir saturante, on peut la comprimer adiabatiquement, et, si la chaleur spécifique est positive (par exemple), on doit fournir ensuite la chaleur pour vaporiser la fraction solidifiée dans la compression adiabatique; mais cette chaleur de vaporisation tend vers zéro avec T, d'où:
- » La chaleur spécifique d'un corps solide, comme celle de sa vapeur saturante, tend vers la valeur zéro pour le zéro absolu de température (1).
- » Tout ce qui précède s'applique intégralement à un corps liquide qu'on supposerait amené sous cet état au zéro absolu.
- » Dans la vaporisation de l'unité de masse d'un corps, la variation de l'entropie tend vers $2\frac{f^{\varrho}}{T}$ au zéro absolu; elle décroît quand T croît; d'où :
- » La chaleur spécifique d'une vapeur saturante est plus petite que celle du solide ou du liquide qui la produit.
- » La chaleur spécifique d'une vapeur saturante $=c_v$, chaleur spécifique sous volume constant $+\frac{dq}{dv}\frac{dv}{dT}$; la valeur limite de c_v est donc celle de $\frac{dq}{dv}\frac{dv}{dT}$ changée de signe : c'est $\frac{fv}{T}$.
 - » La chaleur spécifique sous pression constante a pour valeur limite $2\frac{fv}{T}$. »

PHYSIQUE. — Sur le point d'ébullition du sélénium et sur quelques autres constantes pyrométriques. Note de M. Daniel Berthelot, présentée par M. H. Becquerel.

« Les bains de vapeur de sélénium ont été utilisés pour l'obtention de températures constantes au voisinage de 700° à maintes reprises et notam-

⁽¹⁾ Voir les Conclusions tirées des résultats expérimentaux de Behn, et concernant la chaleur spécifique des métaux de +100 à -182° (Revue générale des Sciences, 28 février 1899).

ment dans les classiques recherches sur la dissociation exécutées par H. Sainte-Claire Deville, Debray et Troost.

» De là l'intérêt spécial qui s'attache à la détermination du point d'ébul-

lition de ce corps.

- » Deux estimations en valeur absolue ont été publiées. L'une, faite en 1879 par MM. Carnelley et Williams (¹) par la méthode calorimétrique, a donné des nombres compris entre 676° et 683°. L'autre date de 1882 et est due à M. Troost (²), qui a trouvé avec un thermomètre à air à réservoir de porcelaine, 665° sous la pression de 760°.
- » J'ai repris cette mesure au moyen de l'appareil interférentiel décrit antérieurement (³) et qui est affranchi de la plupart des causes d'erreur systématiques inhérentes à l'emploi du thermomètre à air à réservoir de porcelaine. La technique suivie est celle qui a été indiquée à propos des points d'ébullition du cadmium et du zinc (⁴). La colonne gazeuse sur laquelle portaient les mesures optiques des franges d'interférence était amenée préalablement à la même température qu'un bain de sélénium bouillant: l'égalité des températures se constatait par l'absence de courant dans un couple platine-platine iridié dont une des soudures était placée au milieu de la colonne gazeuse et dont l'autre soudure, protégée par un tube en verre peu fusible, plongeait dans le bain de sélénium.
- » Celui-ci était amené à l'ébullition au moyen d'un des fours électriques à spirale de nickel, que j'ai décrits en 1898 et 1900. Je considère que ce mode de chauffage est le seul avec lequel on puisse obtenir en toute sûreté les points d'ébullition élevés. Il permet de porter l'ensemble de l'appareil à une température supérieure de quelques degrés seulement au point d'ébullition cherché, en sorte que l'indication du thermomètre n'est pas faussée par le rayonnement des parois.
- » Avec les fours à charbon ou à gaz, une telle précision de réglage est impossible. J'ai exécuté des essais préliminaires nombreux en me servant de fours à dôme pour distiller du zinc. Le métal était placé dans une grosse cornue en grès, munie d'une tubulure latérale par où passaient deux tubes de porcelaine recourbés, lutés au moyen de terre à poêle. L'un des tubes plongeait dans le liquide bouillant, l'autre dans la vapeur. En enfonçant

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc., t. XXXV, 1879.

⁽²⁾ Comptes rendus, t. XCIV, 1882.

⁽³⁾ Comptes rendus, août 1895, février 1898.

⁽⁴⁾ Société de Physique, février 1898. — Comptes rendus, août 1900.

successivement à diverses profondeurs un couple thermoélectrique dans l'un ou l'autre des tubes de porcelaine, j'explorais le champ calorifique. J'ai trouvé que les inégalités de température entre les divers points à l'intérieur du vase atteignaient 8° à 10°.

» Avec les fours électriques que j'ai construits, au contraire, le champ thermique est très uniforme. C'est ainsi que j'ai obtenu en 1898, pour le zinc, la valeur 918° à 920°, inférieure d'une dizaine de degrés à la valeur 930° universellement admise auparavant à la suite des déterminations très concordantes de Becquerel, de Violle et de Barus. Mais en 1899, les expériences faites tant en Angleterre par la méthode des résistances électriques par M. Callendar qu'en Allemagne avec le thermomètre à azote à réservoir de platine par MM. Holborn et Day, sont venues confirmer mon nombre.

» J'ai exécuté quatre séries d'expériences sur le sélénium. Elles ont donné pour le point normal des nombres compris entre 685° et 694°. La moyenne est 690°. Un changement de 10^{mm} dans la pression barométrique correspond à une variation de 1° pour le point d'ébullition.

» Les mesures ont été faites sur un bel échantillon de sélénium préparé par la maison Billault et Billaudot, pour l'Exposition universelle de 1878, et que je devais à l'obligeance du regretté Joly. Je l'ai soumis à deux distillations successives, en sorte qu'il est vraisemblablement très pur. Néanmoins, comme je ne l'ai pas analysé, j'ai préféré attendre, pour publier le nombre obtenu, d'avoir pu faire des expériences de comparaison sur un corps d'autre provenance. Les mesures, faites au moyen d'un couple thermo-électrique sur un échantillon provenant de chez Kahlbaum, ont confirmé le résultat trouvé avec mon pyromètre optique.

» Je crois donc utile de le donner ici, d'autant plus que, dans des travaux récents, il est encore fait usage du nombre 665° qui paraît trop bas d'environ 25°. Cet écart ne saurait guère faire doute, car les mesures en valeur relative faites par M. Barus (¹) avec des couples platine-platine iridié et par M. Le Chatelier (²) avec des couples platine-platine rhodié, conduisent à la même conclusion.

» En joignant le nombre relatif au sélénium à ceux que j'ai publiés précédemment, on peut résumer l'ensemble des déterminations en valeur absolue exécutées par le thermomètre interférentiel dans la région du rouge, sous une pression barométrique de H millimètres de mercure voi-

⁽¹⁾ Americ. Journ., t. XLVIII, 1894, p. 332.

⁽²⁾ Comptes rendus, t. CXXI, 1895, p. 323.

sine de la normale, dans le Tableau suivant, dont les valeurs sont vraisemblablement approchées à $\pm 2^{\circ}$ près :

Ébullition du sélénium	$690^{\circ} + \frac{H - 760^{mm}}{10^{mm}}$
Ébullition du cadmium	$778^{\circ} + \frac{H - 760^{mm}}{9^{mm}}$
Ébullition du zinc	$918^{\circ} + \frac{H - 760^{mm}}{8^{mm}}$
Fusion de l'argent	9620
Fusion de l'or	1064°

THERMOCHIMIE. — Sur l'équivalent thermique de la dissociation et de la vaporisation, et sur la chaleur de solidification de l'ammoniac. Note de M. DE FORCRAND (1).

« I. De la relation générale (2)

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L+S+q}{T'} = \frac{q}{\theta} = K = 3o$$

on déduit :

» 1º Lorsque q devient égal à 1 Cal,

$$\theta = \frac{1000}{30} = 33^{\circ}, 33;$$

 2° lorsque $\theta = 1^{\circ}$:

$$q = 30^{\text{Cal}} (3).$$

- « Ce nombre 33°, 33 est l'équivalent thermique de la dissociation. Il exprime que toutes les fois qu'un composé dissociable a une tension de 760^{mm} à 33°, 33 au-dessus de la température d'ébullition de la molécule gazeuse fixée, la chaleur totale de combinaison dépasse de 1^{Cal} la chaleur de solidification (L + S) de cette molécule.
- » Lorsque la différence sera de n degrés, la chaleur totale de combinaison deviendra $L + S + \frac{n}{33,33}$. Cette différence est toujours positive.
 - » D'autre part, comme on a également

$$\frac{L+S}{T} = 30,$$

⁽¹⁾ Cette Note a été présentée à l'Académie dans la séance du 17 mars 1902.

⁽²⁾ Voir Comptes rendus, t. CXXVIII, p. 368.

⁽³⁾ Bien entendu 33,33 et 30 sont des moyennes connues seulement à 1/15 près. Ainsi le premier nombre peut varier de 31,2 à 35,7, et le second de 28 à 32.

le nombre 33,33 se trouve être aussi l'équivalent thermique de la vaporisation, c'est-à-dire qu'une molécule qui bout à n degrés (absolus), sous la pression atmosphérique, a une chaleur de vaporisation de $\frac{n}{33,33}$, exprimée en grandes calories, à cette température.

» Enfin, il en sera de même encore pour la quantité Q comparée à T', puisque l'on a aussi

$$\frac{Q}{T'} = 30$$
,

c'est-à-dire qu'un corps dissociable qui a une tension de 760^{mm} à n degrés (absolus) aura une chaleur de formation totale de $\frac{n}{33,33}$ (en grandes calories), à partir de la molécule gazeuse fixée et du corps solide provenant de la décomposition.

» II. Les chlorures métalliques ammoniacaux formant une série assez complète et bien étudiée, je me suis proposé de calculer de deux en deux toutes les valeurs connues de la différence $\theta - \theta'$ et de les comparer aux valeurs correspondantes des différences Q - Q'. On doit trouver ainsi, pour une grande calorie, un nombre voisin de 33°,33, ou plus exactement voisin de 31°,2, puisque, pour cette série, les rapports $\frac{Q}{T}$ donnent une moyenne de 32 ou 32,1 comme l'a fait remarquer M. Matignon (†).

» Je me suis servi des données suivantes :

	Q	T.	θ (²).
	Cal		
$Zn Cl^2$, $4AzH^3 + 2AzH^3$	11	332	91,5
$Z_n Cl^2$, $2AzH^3 + 2AzH^3$	11,9	363	122,5
$Ca Cl^2 \cdot 4AzH^3 + 4AzH^3 \cdot \cdot \cdot \cdot$	9,9	305	64,5
$Ca Cl^2 \cdot 2 Az H^3 + 2 Az H^3 \cdot$	10,29	315	74,5
$CaCl^2 + 2AzH^3$	14,03	453	212,5
$2 \operatorname{AgCl.} 3 \operatorname{AzH}^3 + 3 \operatorname{AzH}^3 \dots$	9,5	293	52,5
$2 \operatorname{AgCl} + 3 \operatorname{AzH}^3 \dots$	11,58	341	100,5
$MgCl^2$. $2AzH^3 + 4AzH^3$	13,07	415	174,5
$LiCl.3AzH^3 + AzH^3$	8,927	286	45,5
$LiCl_2AzH^3 + AzH^3$	11,096	332	91,5
$Al^{2}Cl^{6}$. 12 $AzH^{3} + 6AzH^{3}$	8,27	258,4	17,9

(1) Comptes rendus, t. CXXVIII, p. 103.

⁽²⁾ Pour calculer les valeurs de 0, j'ai pris 240°,5 soit — 32°,5 comme température d'ébullition de AzH3 sous la pression de 760^{mm}. Les courbes de Regnault donnent en effet — 32°,6 et j'ai observé moi-même — 32°,4 sous la pression de 753^{mm}. Il est vrai que Regnault pense que ce nombre — 32°,6 est trop élevé et ajoute qu'il a trouvé

- » On obtient ainsi 55 séries de valeurs de $\theta \theta'$ et de Q Q', lesquelles donnent, en moyenne, pour 1 grande calorie, 31°, 10. Ce nombre est aussi voisin que possible de 31,2. C'est l'équivalent thermique de la dissociation pour les chlorures métalliques ammoniacaux.
- » III. Ce fait est d'autant plus remarquable que les valeurs de 0 varient beaucoup, de 212,5 à 17,9.
- » On sera donc autorisé à appliquer ce même nombre 31,1 à la plus petite valeur trouvée pour θ , soit 17°,9, c'est-à-dire que la chaleur de formation totale Q du composé Al² Cl², 12 Az H³ + 6 Az H³, soit +8^{Cal},27, surpasse la chaleur de solidification (L+S) d'une molécule gazeuse de Az H³ de

$$\frac{17,9}{31,1}$$
, soit o^{Cal}, 575,

et que, par suite, la chaleur de solidification de AzH3 gaz sera

$$L + S = +8,270 - 0,575 = +7^{Cal},695.$$

» Ce nombre obéira encore à la relation générale, et l'on aura

$$\frac{L+S}{240,5} = \frac{7695}{240,5} = 31,99$$

et, par conséquent,

$$\frac{240^{\circ},5}{7,695} = 31^{\circ},2,$$

- 31,2 est donc l'équivalent thermique de la volatilisation de l'ammoniac.
 - » IV. On voit ainsi que l'on peut, par cette méthode :
- » Ou bien déterminer la chaleur de solidification d'une molécule gazeuse lorsqu'on connaît la dissociation et la chaleur de formation d'un certain nombre de ses combinaisons dissociables, ce qui peut rendre de grands services si la mesure directe est impossible ou difficile, comme il arrive ordinairement pour les gaz.
- » Ou bien préciser à quelle température un composé dont on connaît Q aura une tension de 760^{mm} et calculer ensuite toute la courbe au moyen de la formule de Clapeyron.

directement -38° , 1. Mais il doit y avoir eu erreur dans cette détermination. En réalité si l'on plonge un thermomètre dans AzH^3 liquéfié et pur, l'instrument indique bien une température voisine de -37° à -38° , mais le liquide ne bout pas. Pour le faire bouillir, il est nécessaire de le chauffer extérieurement à la main. J'ai vu alors la température s'élever peu à peu jusqu'à -32° , 4; à ce moment il se produit une véritable ébullition et la température reste constante.

» Toutefois, il ne faut pas oublier que nous admettons toujours implicitement dans ces calculs que Q, déterminé à la température ordinaire, ne varie pas à la température où la dissociation a été mesurée. Aussi doit-on être extrêmement prudent lorsqu'on cherche à transporter des considérations de ce genre à des températures élevées, par exemple dans le cas de la dissociation du calcaire. »

CHIMIE. — Sur un orthophosphate monosodique acide. Note de M. H. GIRAN.

« La Note de M. H. Joulie, parue dans le dernier numéro des *Comptes rendus* (¹), m'engage à publier les résultats que j'ai obtenus sur un sujet analogue.

- » I. On admet, d'après les expériences de E. Zettnow (²), que les cristaux qui recouvrent les cylindres d'acide métaphosphorique du commerce, conservés pendant longtemps dans des flacons imparfaitement bouchés, sont constitués par de l'acide pyrophosphorique. Les analyses de ce savant paraissaient le conduire à ce résultat. Il avait bien constaté, il est vrai, que la solution aqueuse de ces cristaux présente les réactions caractéristiques de l'acide orthophosphorique, notamment qu'elle donne, après neutralisation, un précipité jaune avec le nitrate d'argent; mais il expliquait cette anomalie en supposant que ces cristaux constituaient une variété particulière d'acide pyrophosphorique, qui possédait la propriété de se transformer instantanément en acide orthophosphorique quánd on le dissolvait dans l'eau.
- » II. J'ai repris l'étude de ces cristaux. J'ai constaté d'abord qu'ils contiennent une notable quantité de soude, comme les bâtons d'acide métaphosphorique d'où ils proviennent. Zettnow avait aussi constaté, par la coloration de la flamme, la présence de la soude dans son acide métaphosphorique, mais il pensait qu'il n'y en avait que des traces, et ne l'avait ni recherchée ni dosée dans les cristaux qu'il étudiait.
- » J'ai dosé directement l'acide phosphorique, la soude et l'eau : l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie, la soude à l'état de

⁽¹⁾ Comptes rendus, p. 604 de ce Volume.

⁽²⁾ Annales de Poggendorff, t. CXLV, 1872, p. 643.

carbonate de soude, et l'eau par le procédé de l'analyse organique. J'ai obtenu les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	v.
P ² O ⁵	65,55	65,67	»	. 30	>>
Na ² O				14,10	>>
H ² O))	>>	>>	· »	20.85

» On en déduit, pour les cristaux analysés, la formule P²O³NaH⁵, dont la composition théorique est :

P2O8	65,14
Na ² O	14,22
H^2O	20,64
	100,00

- » C'est le sel monosodique correspondant au phosphate sesquisodique P²O⁸Na³H³ de M. Joulie. On peut le considérer comme une combinaison de PO⁴H³ et de PO⁴NaH²; il n'est donc pas surprenant qu'il présente tous les caractères des orthophosphates.
- » L'erreur de Zettnow est due à ce que ce chimiste dosait l'acide phosphorique par calcination du composé avec de la litharge, en admettant qu'il ne contenait que cet acide et de l'eau; l'augmentation de poids de la litharge lui donnait ce qu'il croyait être P²O⁵; en réalité, c'était la somme de P²O⁵ et de Na²O. Il trouvait ainsi 79,67 pour 100 de P²O⁵ (l'acide pyrophosphorique en contient 79,77); or, la somme des poids de P²O⁵ et de Na O² contenus dans 100 parties de P²O⁸ Na H⁵ est précisément 79,36, nombre très voisin du résultat 79,67 obtenu par Zettnow.
- » III. Je me suis demandé si ce corps P²O⁸NaH⁵ était réellement un composé défini, ou simplement un mélange de PO⁴H³ + PO⁴NaH². Pour résoudre cette question, j'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau. J'ai trouvé:

$$\begin{array}{c} {\rm P^2\,O^8\,Na\,H^5\,sol.} + aq = + \,\,\rm f^{Cal},\,\rm f_2.\\ \\ {\rm PO^5\,H^3\,sol.} \quad + aq = + \,\,\rm 2^{Cal},69\,\,(Thomson)\\ {\rm PO^5\,Na\,H^2\,sol.} + aq = - \,\,\rm o^{Cal},\,\rm f_3\,\,(M.\,\,de\,\,Forcrand)\\ \\ \overline{\rm Total} = + \,\,\rm 2^{Cal},56 \end{array}$$

Le nombre +1,12 est très notablement différent de cette somme; le corps P²O⁸ Na H⁵ est donc un composé défini. C'est un diorthophosphate monosodique. Il est très déliquescent et très soluble dans l'eau.

» Sa chaleur de formation, à partir de PO⁴H³ sol. et de PO⁴NaH² sol., est égale à +2,56-1,12=+1^{Cal},44:

$$PO^4H^3 \text{ sol.} + PO^4NaH^2 \text{ sol.} = P^2O^8NaH^5 \text{ sol.} + I^{Cal}, 44(1).$$

» IV. La formation de ce composé sur les bâtons d'acide métaphosphorique s'explique aisément si l'on examine la composition de ces derniers. J'en ai analysé plusieurs, pris dans des flacons différents, les uns existant depuis plusieurs années au laboratoire et recouverts d'une épaisse couche de cristaux, les autres préparés depuis moins longtemps et encore inaltérés. Les premiers étaient, avant d'être soumis à l'analyse, soigneusement débarrassés des cristaux qui les recouvrent. J'ai trouvé, dans tous les cas, des compositions très voisines. Quatre échantillons différents ont été analysés; j'y ai trouvé des quantités de P²O⁵ variant de 75,32 à 80,89 pour 100, et des quantités de soude variant de 14,17 à 18,97 pour 100. La composition de ces cylindres se rapproche donc de celle qui correspondrait à la formule PO³Na + PO³H, qui est la suivante:

$$\begin{cases}
P^2O^5 = 78,02, \\
Na^2O = 17,03, \\
H^2O = 4,94.
\end{cases}$$

- » La fixation de 1^{mol} d'eau sur chacun de ces deux corps a donné naissance au composé étudié ci-dessus.
- » Il résulte également de ces expériences que, conformément aux observations de M. Sabatier, l'acide métaphosphorique (et, sans doute, aussi les métaphosphates) se transforment directement en acide orthophosphorique (et en orthophosphates), sans passer par l'état intermédiaire d'acide pyrophosphorique (et de pyrophosphate). »

CHIMIE MINÉRALE. — Sur le phosphate sesquisodique.

Note de M. J.-B. SENDERENS.

« Dans les *Comptes rendus* du 10 mars dernier M. Joulie a publié une Note sur un nouveau phosphate de soude. En consultant les *Comptes rendus* de 1882, 1^{er} semestre, t. XCIV, p. 649, on trouve, dans une Note de MM. Filhol

⁽¹⁾ Le sel de M. Joulie possède, sans doute, une constitution analogue; ce doit être une combinaison PO+H3+PO+Na3.

C. R., 1902, 1° Semestre. (T. CXXXIV, Nº 12.)

et Senderens, une description détaillée de ce phosphate sesquisodique, qui d'ailleurs figure depuis lors dans un grand nombre d'Ouvrages de Chimie. (Wurtz, Dict. de Chimie, 1er Supplément, p. 1259; Dammer, Anorganische Chemie, t. II, 2e partie, p. 179; Joly, Cours élém. de Chimie, t. I, p. 231, etc.)

» Ainsi que nous l'avions indiqué dans une Note précèdente (Comptes rendus, t. XCIII, p. 388), nous avions été conduit à la préparation de ce sel par les expériences calorimétriques de MM. Berthelot et Louguinine. M. Joulie a obtenu un sel anhydre, parce qu'il l'a desséché à 110°, température à laquelle nous avions dit qu'il perdait toute son eau de cristallisation. Mais si on le dessèche dans le vide en présence de l'acide sulfurique, il cristallise avec 3^{mol} d'eau, et avec 15^{mol} lorsqu'il est exposé à un courant d'air sec à la température ordinaire.

» Le sel sesquisodique fait partie d'un groupe de phosphates sesquibasiques décrits dans la même Note et auquel correspond une série analogue d'arséniates (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 345). »

CHIMIE ORGANIQUE. — Action des éthers halogénés sur les combinaisons sulfocarboniques d'amines secondaires. Note de M. MARCEL DELÉPINE.

a Dans un Travail précédent, j'ai montré comment les iodures alcooliques réagissent sur les combinaisons sulfocarboniques des amines primaires (†); je me propose de rapporter aujourd'hui les résultats obtenus par l'action des éthers halogénés, tels que les iodures de méthyle, d'éthyle, le chlorure de p-nitro-benzyle, sur les combinaisons sulfocarboniques d'amines secondaires.

» La réaction est fort simple et sensiblement quantitative, suivant l'équation :

$$Az(R)$$
". CS.S. $AzH^2(R)$ " + $XR' = Az(R)$ " CS.S. $R' + XH.AzH(R)$ ",

c'est-à-dire qu'il se forme le sel de l'amine secondaire employée, et un éther thiosulfocarbamique dont l'azote est substitué doublement, soit par deux radicaux univalents comme dans le diéthylthiosulfocarbamate de méthyle (C²H⁵)²Az.CS.SCH³, soit par un radical bivalent comme dans le tétrahydroisoquinoléthylthiosulfocarbamate de méthyle (C°H¹) Az.CS.SCH³. Ces sortes d'éthers peuvent aussi être considérés comme des uréthanes disulfurées, des thiosulfouréthanes à azote bisubstitué.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXXXII, p. 1416; t. CXXXIV, p. 108.

» Préparation. — Pour la réaliser, il suffit de mêler deux molécules d'amine en solution alcoolique avec une molécule de sulfure de carbone, puis d'ajouter, au produit cristallisé ou non, une molécule de l'éther halogéné. Les deux réactions successives se font avec un dégagement de chaleur qu'il y a lieu de combattre, s'il est excessif: la première est très vive, la seconde est plus ou moins rapide, suivant la nature de l'amine ou de l'éther halogéné, mais on peut la considérer comme terminée après 1 heure. Ce temps écoulé, il se produit le plus souvent une abondante cristallisation du sel de l'amine, dont on peut parfaire le dépôt par addition d'éther; mais il est plus commode d'ajouter de l'eau; celle-ci dissout le sel d'amine dont on retrouve la moitié, et précipite l'uréthane sulfurée sous forme de cristaux ou d'huiles, qu'on peut décanter directement ou extraire par l'éther. Suivant la nature du produit, on le distille ou bien on le fait cristalliser dans l'alcool plus ou moins aqueux. Quand on distille, le liquide passe en entier à température fixe, mais il garde une petite teinte jaune que ne possèdent pas les corps cristallisés.

» J'ai préparé les combinaisons suivantes dont les points de fusion sont indiqués :

1. (CH ³) ² Az,CS ² .CH ³	+47	5. (C ⁵ H ¹⁰)Az.CS ² .CH ³ (pipéridyl)	33-34°
2. (CH ³) ² Az.CS ² .C ² H ⁵	»	6. (C9H10)Az.CS2.CH3(hydroisoq.)	70
3. $(C^2H^5)^2Az.CS^2.CH^3$	+ 2	7. (C ⁶ H ⁵ CH ²) ² Az, CS ² . CH ³ (dibenzyl)	55
4. (C³H¹)²Az.CS².CH³ (dipropyl)	o '	8. (C ³ H ⁷) ² Az.CS ² ,CH ² .C ⁶ H ⁴ .AzO ² (p-nitrobenzyl).	60

» Propriétés. — Cette variété montre la généralité de la réaction; mais je tenais surtout à préparer les premiers termes, pour les comparer avec les éthers imidodithiocarboniques qui sont isomères. Ils s'en distinguent bien par leur odeur difficile à définir, se rapprochant de celle des phénols et crésols, mais plus encore par leur facile cristallisation, leur point d'ébullition et leur densité plus élevés, comme le fait ressortir le Tableau suivant :

Formule.	Constitution.	Ébull.	D º/4.	Constitution.	Ébull.	D 0/4.
C4H9 AzS2	(CH ³) ² Az.CS ² .CH ³	243	Solide.	CH ³ Az:C(SCH ³) ²	192	1,1383
C5 H11 Az S2	$(CH^3)^2 Az. CS^2. C^2 H^5$	252	1,1255	C^2H^5Az : $C(SCH^3)^2$	200,5	1,0848
C6 H13 Az S2	$(C^2H^5)^2Az.CS^2.CH^3.$	256	1,0977	$CH^3Az: C(SC^2H^5)^2$	215	1,0489
C8 H17 Az S2	$(C^3H^7)^2Az.CS^2.CH^3$	275	1,0475	$C^5H^{11}Az:C(SCH^3)^2$	242	1,0262

» Toutes les uréthanes citées plus haut sont à peu près insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, voire même miscibles quand elles sont liquides. L'éther de pétrole les dissout beaucoup moins bien. Il va de soi que ces solubilités ne sont données ici qu'à titre d'indication générale et qu'elles varient progressivement avec la complication moléculaire.

» Réactions. — A l'encontre des éthers imidodithiocarboniques, les thiosulfouréthanes Az-bisubstituées, ne sont pas basiques; elles ne se dissolvent pas dans les acides, ne forment pas de picrates et ne se combinent que malaisément au chlorure mercurique, en donnant des sels visqueux. L'azotate d'argent ne les attaque pas. L'iodure de méthyle ne se combine pas avec elles à froid. Bref, elles sont éminemment stables.

» A 250°, l'action de l'ammoniaque et des amines est à peu près nulle; à 300°, après 6 heures, elle n'est encore que partielle, mais la portion qui a réagi s'est plutôt

détruite que combinée, car on trouve de l'hydrogène sulfuré dans les gaz formés; on ne peut donc faire commodément des urées sulfurées par l'intermédiaire de ces éthers.

» L'oxydation par l'acide nitrique à chaud transforme la moitié du soufre en acide sulfurique, l'autre moitié en produits d'oxydation du mercaptan correspondant à l'éther. Exemple:

$$(R'')Az.CS^2.CH^3 + 2H^2O + O^7 = (R'')AzH + CO^2 + SO^4H^2 + CH^3.SO^3H$$
.

» Cette réaction distingue encore les éthers thiosulfocarbamiques en question des éthers imidothiocarboniques.

La réduction du premier terme C*H°AzS² par le sodium en présence d'alcool absolu est très vive; elle donne naissance à du sulfure et à du méthylmercaptide de sodium, à de la triméthylamine et surtout à de la formodiméthylamine (CH*)²Az.CH².Az.(CH³)². Ces réactions sont faciles à interpréter. La production de triméthylamine provient d'une hydrogénation totale (I); la production de formodiméthylamine, d'une hydrogénation moins complète, d'où résulterait de l'aldéhyde thioformique (II) susceptible de réagir sur la diméthylamine (III) et de s'hydrogéner lui-même (IV). La production de l'aldéhyde thioformique est essentiellement parallèle à ce qui se passe dans l'hydrogénation des éthers isosulfocyaniques (V].

- (I) $(CH^3)^2 Az. CS. SCH^3 + H^3 + Na^3 = (CH^3)^2 Az. CH^3 + Na^2 S + Na S. CH^3$,
- (II) $(CH^3)^2 Az . CS . S CH^3 + H^3 + Na = (CH^3)^2 Az H + CH^2 S + Na S . CH^3$,
- (III) $2(CH^3)^2AzH + CH^2S + Na^2 = (CH^3)^2Az.CH^2.Az(CH^3)^2 + Na^2S + H^2$,
- (IV) $CH^2S + H + Na = CH^3SNa$,
- (V) $CH^{3}Az : C : S + H^{4} = CH^{3}AzH^{2} + CH^{2}S.$
- » La formation de sulfure est caractéristique; les éthers imidodithiocarboniques n'en donnent pas.
- » En résumé, j'ai indiqué un procédé fort simple de préparation des éthers thiosulfocarbamiques à azote bisubstitué. Cela m'a permis d'étudier les principales propriétés de ces éthers et d'en faire ressortir la stabilité. Ce procédé s'applique aussi, comme je me propose de le montrer ultérieurement, à l'obtention des uréthanes RAzH. CSSR et AzH². CSSR dont la fragilité et l'aptitude aux réactions contrastent avec la résistance des dithiouréthanes. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur quelques nouveaux composés du méthylène.

Note de M. Marcel Descudé, présentée par M. A. Haller.

« J'ai montré que le chlorure de zinc provoque très rapidement la combinaison du trioxyméthylène avec un chlorure d'acide, R - COCl, en donnant naissance au composé $R - COO - CH^2Cl$.

» En outre, dans le résidu de la distillation du produit brut, dans le vide, se trouve, en proportions variables, mais toujours très notables, le produit (R—COO)²CH².

- » En répétant cette réaction sur un grand nombre de chlorures d'acides, j'ai constaté qu'elle est absolument générale. Toutefois, en ce qui concerne les chlorures d'acides bibasiques (chlorures de succinyle et de phtalyle), avec lesquels la combinaison est très énergique, la distillation, même dans le vide, provoque une décomposition complète, et l'on trouve, comme résidu, la totalité de l'anhydride correspondant au poids de chlorure d'acide employé.
- » Enfin, j'ai pu obtenir toute une série de composés mixtes en réalisant la réaction

$$R - COOCH^{2}Cl + R' - COOK = KCl + \frac{R - COO}{R' - COO}CH^{2}.$$

- » Il suffit, pour cela, de chauffer à une température variable, suivant les cas, mais toujours supérieure à 160°, et pendant au moins 3 heures, puis de reprendre par l'alcool bouillant et de filtrer. Par refroidissement, le corps cristallise ou se dépose à l'état liquide. Dans ce dernier cas, on décante et l'on distille dans le vide.
- » Je me bornerai à donner la liste des nouveaux composés que j'ai préparés :
 - » Chloro-valérianate, liquide incolore bouillant vers 60°, sous 15mm de pression.
 - » Divalérianate, bout à 119° sous 15mm.
 - » Chloro-toluate (o.), bout à 125° sous 15mm.
 - » Ditoluate (o.), fond à 61°-62°.
 - » Chloro-toluate (m.), bout à 130°-132°, sous 20mm.
 - » Ditoluate (m.), fond à 55°-56°, bout à 242°-244°, sous 15mm.
 - » Chloro-toluate (p.), bout à 135°-136°, sous 20mm.
 - » Ditoluate (p.), fond à 104°.
 - » Chlorophénylacétate, bout à 138°-140°, sous 15mm.
 - » Diphénylacétate, bout à 245°-247°, sous 15mm.
- » Composes mixtes. Acéto-benzoate, fond à 38° et distille entre 255° et 260°, à la pression ordinaire, en se décomposant légèrement.
 - » Phénylacéto-benzoate, bout à 230°, sous 12mm.
 - » Benzo-toluate (o.), fond à 51°-52°.
 - » Benzo-toluate (m.), fond à 36°, bout à 227°, sous 12mm.
- » Benzo-toluate (p.), fond à 74°-75°; ce corps a été obtenu dans les trois réactions suivantes : Action du chlorotoluate (p.) de méthylène sur le benzoate de potassium; action du chlorobenzoate de méthylène 1° sur l'acide toluique (p.), 2° sur le toluate (p.) de potassium.

- » Tous ces corps cristallisent en belles aiguilles prismatiques, transparentes; ils présentent tous, à un très haut degré, les phénomènes de la surfusion et de la sursaturation.
- » En terminant, je signalerai une réaction caractéristique et très sensible qui permet de déceler la présence du méthylène dans ces divers composés. Si l'on prend quelques centigrammes de l'un quelconque de ces corps et qu'on y verse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, il y a dissolution (apparente), et il suffit, à ce moment, d'ajouter une goutte d'eau pour que la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide et de l'eau provoque un vif dégagement d'aldéhyde méthylique. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — Le sucre de canne dans les réserves alimentaires des plantes phanérogames. Note de M. Em. Bourquelot.

- « Dans la Note que j'ai publiée en octobre dernier (†), sur un nouveau procédé de recherche du sucre de canne dans les végétaux, je me suis borné à montrer, par trois exemples, qu'il pouvait être utilisé avec avantage dans l'analyse immédiate des principaux organes des plantes (racine, graine, et péricarpe succulent d'un fruit).
- » Depuis lors, ce procédé a été fréquemment appliqué dans mon laboratoire, et plus particulièrement à l'étude des organes renfermant des réserves alimentaires (racine, rhizome, écorce, graine). De mes recherches déjà nombreuses, ainsi que de celles qui ont été faites occasionnellement par plusieurs de mes élèves, il paraît résulter que le sucre de canne accompagne sinon toujours, du moins presque toujours, les réserves alimentaires des végétaux phanérogames, quelles qu'elles soient.
- » Les organes soumis à l'essai ont été choisis avec la seule pensée d'opérer sur des réserves de nature variée. C'est ainsi qu'on a soumis à l'analyse des organes renfermant:
- » 1º De l'amidon: racines de tamier commun et de pivoine, bulbe de colchique, lentille.
- » 2° De l'amyloïde (xylogalactane d'après Winterstein) : graines de pivoine et de capucine.
 - » 3° De l'inuline: tubercule de topinambour.
- » 4° Des mannanes et dextromannanes : graines d'asperge et de Ruscus hypoglossum, bulbe de Loroglossum hircinum.

⁽¹⁾ Comptes rendus, séance du 28 octobre 1901.

- » 5º Des mannogalactanes: graine de Strychnos potatorum.
- » 6º Des matières grasses: graines de Cocos Yatay et de Sterculia fætida.
- » Etc., etc.
- 7 Tous ces organes ont été traités par l'alcool bouillant, selon les indications données dans ma première Note. Les racines, rhizomes, écorces et chatons l'ont été quelques heures seulement après la récolte.
- » Les liquides alcooliques ont été évaporés au bain-marie, après addition de carbonate de calcium; le résidu a été repris par l'eau thymolée et les solutions ainsi obtenues ont été additionnées d'invertine de levure de fermentation haute, puis abandonnées à la température du laboratoire.
- » Dans tous les cas, sans exception, le ferment a déterminé la formation de sucres réducteurs. Mais, comme je l'ai déjà fait remarquer, la constatation de l'action de l'invertine dans un liquide organique ne suffit pas pour que l'on puisse affirmer l'existence de sucre de canne dans ce liquide. Il faut encore que les changements optiques qui se produisent par suite de cette action soient identiques à ceux que donne le calcul en admettant que tout le sucre réducteur formé est à l'état de sucre interverti.
- » Le Tableau suivant a été dressé précisément dans le but de faire ressortir l'accord ou le désaccord observés à cet égard au cours de mes essais. On y trouvera, en regard du nom de chaque espèce : 1º le sucre réducteur et le sucre de canne entrant dans l'organe étudié au moment de l'expérience, la proportion du dernier sucre étant calculée d'après la quantité de sucre réducteur (interverti) provenant de l'action de l'invertine; 2º les changements optiques observés et calculés (exprimés en minutes).
- Les proportions de sucre sont rapportées à 100s d'organe. Quant aux déviations observées, elles correspondent à des liquides qui représentaient primitivement le plus souvent 100s d'organe pour 100cm, mais qui ont été plus ou moins dilués suivant les nécessités de l'expérience. Les déviations calculées se rapportent à la composition de ces mêmes liqueurs:

				Recul de la dév	riation à gauche:
Nom de l'espèce.	Organe.	Sucre réducteur initial pour 100.	calculé	observé.	· calculé.
Hom ac respect.		Zazetuk pouz 2000	pour roo.	0,0301 46,	carcuic.
Tamus communis L	racine			116	115
Pæonia officinalis L	racine	0,422	3,880	362	367
Scrophularia nodosa L	rhizome	0,186	0,405	. 30.	32
Colchicum autumnale L.	bulbe	0,807	2,399	230	234
Eroum lens L	graine	traces	0,739	58	61
Pæonia officinalis L	graine	0,244	3,204	300	304
Tropæolum majus L	graine	. 0,251	2,758	9 3 186 .	: 190
Helianthus tuberosus L	tubercule	0,157	10,300	680	978
Asparagus officinalis L	graine	0 -	1,520	40	39
Ruscus hypoglossum	graine	0,244	3,033	296	288

Nom de l'espèce.	Organe,	Sucre réducteur initial pour 100.	Saccharose calculé pour 100.	Recul de la déviation à gauche		
				observé.	calculé.	Ī
Loroglossum hircinum R.	tubercule	. 1,380	1,266	94	125	
Strychnos potatorum L .	graine	0,165	- 1,309	126	125	
Cocos Yatay Mart	graine	0,195	2,437	242	242	
Sterculia fætida L	graine	traces	2,961	300	295	
Stachys tuberosa	tubercule			324	327	
Neottia Nidus avis R	racine	0,150	0,237	22	24	
Betula alba L	écorce · -	1,420	0,505	44	42	
Fraxinus exelsior L	écorce	0,288	0,432	46	47	
Alnus glutinosa Gaertn	chatons mâles	1,342	1,549	- 96	97	
Tamus communis L	graine	0,190	1,790	: . 184	178	

- » La concordance est donc aussi parfaite que possible pour dix-huit organes sur vingt, et l'on peut en conclure que le sucre de canne existe dans ces dix-huit organes.
- » Je puis ajouter que des résultats aussi positifs ont été obtenus dans mon laboratoire pour les graines suivantes : graines de caroubier, de févier d'Amérique, d'oignon, de petit houx, d'Aucuba japonica, de phellandrie, de carvi, de coriandre, etc., et que dans des recherches complémentaires, le sucre de canne a été isolé en nature des graines de févier d'Amérique, de petit houx, de muguet, d'Aucuba japonica, ainsi que de la racine de pivoine.
- » A l'examen de tous ces faits (¹) on est pour ainsi dire amené à penser que le sucre de canne est une sorte de principe nécessaire aux échanges nutritifs, dans toutes les plantes phanérogames. Car, là même où le procédé n'a pas donné de résultats en harmonie avec cette manière de voir, il se peut qu'il y ait, cependant, du sucre de canne dont la présence se trouve masquée par un autre principe dédoublable par l'invertine. Il en est ainsi, d'ailleurs, pour le tubercule de topinambour, puisque Dubrunfaut, il y a déjà 35 ans (²), a retiré du sucre de canne de cet organe. »

⁽¹⁾ Il convient de rappeler, à ce sujet, les nombreux faits analogues qui ont déjà été signalés, il y a quelques années, par Schulze et ses élèves [Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen (Zeit. f. physiol. Chemie, t. XXVII, 1899, p. 267)].

⁽²⁾ Sur la présence et la formation du sucre cristallisable dans les tubercules d'Helianthus tuberosus (Comptes rendus, t. LXIV, 1867, p. 764).

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur la digestion de la mannane des tubercules d'Orchidées. Note de M. H. Hérissey.

« De recherches antérieures, faites en collaboration avec M. Bourquelot, il résulte que la digestion des mannanes et galactanes contenues dans les albumens cornés des graines de Légumineuses se fait sous l'influence d'un ferment ou d'un ensemble de ferments spéciaux, que nous avons désigné sous le nom de séminase. On a pu, en particulier, préparer à l'état cristallisé le mannose résultant de l'hydrolyse des mannanes ainsi réalisée par voie physiologique. De nombreuses expériences personnelles, déjà publiées, ou encore en cours, m'ont permis de conclure que l'utilisation des mannanes chez les Légumineuses se fait toujours suivant un mode identique à celui observé dans nos premières recherches (¹).

» Les mannanes n'existent pas seulement dans les graines des Légumineuses; elles constituent une matière de réserve abondante de l'albumen de beaucoup de semences; leurs propriétés, suivant les diverses familles végétales, présentent d'ailleurs de grandes différences sur lesquelles ce n'est pas ici le lieu d'insister. Je rappellerai seulement que les mannanes des Légumineuses sont des mannanes assez facilement hydrolysables, paraissant peu condensées, et au moins partiellement solubles dans l'eau. Ces divers caractères, qui éloignent beaucoup ces mannanes de celles des graines de Palmiers, les rapprochent, au contraire, d'un produit de même nature signalé pour la première fois par Gans (2) dans les tubercules d'Orchidées qui constituent le salep des pharmacies. Les résultats de Gans ont du reste été confirmés postérieurement par Fischer et Hirschberger (3), qui ont montré qu'effectivement le salep, traité par l'acide sulfurique étendu et bouillant, fournit du mannose, entre autres produits d'hydrolyse. Il était dès lors intéressant, comparativement aux recherches faites sur les graines à mannanes, de chercher à approfondir le mécanisme de la

95

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXXX, 1900, p. 42, 340, 731, 1719; t. CXXXI, 1900, p. 903; t. CXXXIII, 1901, p. 49.

⁽²⁾ Ueber die Bildung von Zuckersäure aus Dextrose enthaltenden Stoffen, besonders aus Raffinose, und über die Untersuchung einiger Pflanzenschleimarten. Inaugural-Dissertation, Göttingen, 1888, p. 46.

⁽³⁾ Ber. d. d. chem. Ges., t. XXII, 1889, p. 369.

digestion des produits analogues à ces dernières, contenus dans les tubercules d'Orchidées. Mes expériences ont porté, d'une part, sur une espèce bien déterminée, le *Loroglossum hircinum* Rich., et d'autre part, sur le salep du commerce; ce salep a été acheté entier et pulvérisé au moulin.

- » I. Un certain nombre de pieds de Loroglossum hircinum ont été récoltés dans la première quinzaine de février; on en a séparé les gros tubercules, formés durant l'année précédente. Ces tubercules étaient en pleine végétation, car ils commençaient déjà à se rider, indice manifeste de la mise en œuvre de leurs réserves nutritives. 1008 de tubercules ont été pilés avec du sable, puis abandonnés à eux-mêmes 4 jours à 30°-35°, puis 15 jours à 15°-17°, en présence de 200°m³ d'eau additionnée de 35 de fluorure de sodium (mélange 1). On a disposé un deuxième mélange témoin, identique au précédent, mais dans lequel on avait détruit toute diastase par la chaleur. Un troisième mélange, chauffé comme le précédent quelque temps au bain-marie, a été additionné, après refroidissement, de 35 de poudre sèche de luzerne germée constituant, comme on sait, une source active de séminase. La poudre de luzerne germée est, à ce point de vue, absolument comparable au malt d'orge si riche non en séminase, mais en amylase.
- » Après 19 jours, les mélanges 1 et 3, tout à fait fluides, filtraient beaucoup plus facilement que 2, qui était resté très visqueux. Les liquides 1, 2 et 3 contenaient respectivement, pour un volume de 100°^{m³}, 18, 250, 08, 609 et 28, 155 (¹) de sucre réducteur exprimé en dextrose. Les liqueurs ont été traitées par l'acétate de phénylhydrazine, dans le but de rechercher le mannose. Le mélange 1 a fourni sensiblement 08, 250 de mannose-hydrazone pour 100°^{m³}; le mélange 3, environ 05, 350; enfin, dans les mêmes conditions, le mélange 2 n'a donné qu'un très léger précipité de 08, 014 pour 100°^{m³}. Les produits obtenus avec la totalité des mélanges 1 et 3, traités chacun respectivement par l'aldéhyde benzoïque, ont fourni du mannose cristallisé. A cause des difficultés inhérentes à la précipitation de la mannosehydrazone dans des liqueurs relativement impures, les chiffres ci-dessus ne sauraient être considérés comme étant l'expression d'un dosage, même approché.
- » II. J'ai fait plusieurs autres expériences pour essayer l'action de la séminase de la graine de luzerne sur la mannane des tubercules d'Orchidées. En opérant sur des tubercules frais de Loroglossum hircinum, préalablement épuisés par l'alcool bouillant, j'ai obtenu comme ci-dessus la production de mannose, et cela en quantité notable, relativement au poids de matière sèche mis en œuvre. Mes essais sur le salep pulvérisé et préalablement traité par l'alcool à 95° bouillant m'ont particulièrement donné des rendements très avantageux : j'ai obtenu, en effet, par l'action du ferment, pour 1005 de salep primitif, 135 à 145 de mannosehydrazone presque incolore, dont j'ai pu régénérer le mannose à l'état cristallisé avec la plus grande facilité. Je rappellerai que Fischer et Hirschberger avaient obtenu, par l'action des acides, seulement 56 à 65 de mannosehydrazone pour 1005 de salep.

⁽¹) La quantité de sucre apportée par la luzerne dans le mélange 3 était de os, 142 pour 100 em³, comme l'a montré une expérience témoin.

» Il ressort nettement des expériences qui précèdent que la mannane des tubercules d'Orchidées peut, comme celle des albumens cornés, se transformer en mannose sous l'influence des ferments solubles; cette transformation est susceptible de s'accomplir dans le tubercule lui-même, au fur et à mesure de l'utilisation de la matière de réserve nécessaire à la végétation de la nouvelle plante. D'autre part, et c'est là un fait sur lequel il est de toute nécessité d'insister, on voit que l'agent fermentaire peut être emprunté à un groupe végétal, et même à un organe tout à fait différents de ceux qui contiennent la matière de réserve. »

CHIMIE AGRICOLE. — Sur l'action de l'acide sulfureux contre la casse des vins. Note de M. J. LABORDE, présentée par M. Roux.

« Le traitement de la casse des vins par l'acide sulfureux est bien connu depuis les expériences de M. Bouffard, mais une explication satisfaisante de l'efficacité de ce traitement n'a pas encore été donnée.

» M. Bouffard, puis M. Cazeneuve, ont admis que l'acide sulfureux détruit les propriétés de l'oxydase, ce qui ne concorde pas avec les résultats que j'ai obtenus en étudiant l'action de l'air sur les vins cassables additionnés ou non d'acide sulfureux. J'ai montré, en effet, que dans un temps déterminé, les quantités d'oxygène absorbé et d'acide carbonique produit sont sensiblement identiques dans les deux cas; au contraire, le phénomène présente une très notable différence pour un vin chauffé à 75° et le même vin non chauffé. La présence de l'acide sulfureux ne semble donc pas détruire l'oxydase, comme le fait la chaleur, par exemple.

» Je vais indiquer quelques faits nouveaux qui se rattachent à cette question.

» Si, dans un vin cassable, on introduit, au lieu de bisulfite de potasse, du moût ou du vin ayant été fortement sulfités, mais ne contenant plus que de l'acide sulfureux combiné, l'acide sulfureux libre ayant totalement disparu naturellement ou ayant été oxydé par l'addition d'une solution d'iode à froid, on constate que la casse du vin n'est pas entravée; tandis que ce même vin ne casse pas si on lui ajoute une quantité d'acide sulfureux libre égale à la précédente.

» A la même dose, l'acide sulfureux combiné à l'aldéhyde est également impropre à guérir la casse. Cela démontre, par conséquent, que l'acide sulfureux qui existe dans le vin sous forme de combinaisons non oxydables par l'iode à froid, est inactif contre les effets de l'oxydase.

- » Or ces combinaisons se produisent toujours dans un vin sulfité privé du contact de l'air; de sorte que, si l'on conserve, dans ces conditions, un vin cassable traité par la dose minimum d'acide sulfureux libre, déterminée par une expérience faite à l'air, il arrivera un moment où, cette dose ayant diminué, le vin sera redevenu cassable par aération si l'acide sulfureux n'a pas attaqué l'oxydase. C'est, en effet, ce qui s'est réalisé dans l'expérience suivante:
- » Un vin rouge cassable, exigeant 4g de bisulfite de potasse pour être guéri après exposition à l'air, a été introduit, sans air, dans des bouteilles contenant des quantités croissantes de bisulfite de potasse correspondant à 4g, 5g, 6g et 8g par hectolitre. On a préparé ainsi deux séries de bouteilles dont l'une a été conservée pendant 6 jours à la température de 28g, et dont l'autre est restée 15 jours à la température du laboratoire, puis on a exposé une partie du vin à l'air, pendant que l'autre servait à la recherche de l'acide sulfureux libre; on a trouvé les résultats du Tableau ci-dessous:

	Acide sulfureux libre employé: par litre.	Acide sulfureux libre restant: par litre.	Action de l'aération sur le vin.
1 ^{re} série, 28°	0,022 0,027	Néant. Id.	Casse complète.
	0,032	Traces.	Casse partielle. Casse nulle.
2° série, 15°	0,022	Néant. Traces.	Casse complète. Casse partielle.
	0,032	o ^g , 018 o ^g , 025	Casse nulle.

- » Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus avec un vin blanc cassable.
- » On voit que l'acide sulfureux libre avait disparu plus ou moins complètement dans ces échantillons et que la température exerce une influence sur la transformation de l'acide sulfureux libre. Cette transformation était démontrée en soumettant à la distillation les prises d'essai ayant servi à la recherche de l'acide sulfureux libre; dans tous les cas on a trouvé de l'acide sulfureux combiné.
- » Tous les échantillons qui ne contenaient plus d'acide sulfureux libre ou qui n'en contenaient que des traces étant complètement ou en partie cassables, la présence de cet acide sulfureux, même à une dose assez supé-

rieure à la dose minimum, n'avait donc pas détruit les propriétés de l'oxydase, puisqu'elles réapparaissaient, dans toute leur énergie, après la disparition complète de l'acide sulfureux libre sous la forme combinée. On peut encore faire l'expérience qui suit:

- » Un vin cassable, traité à la dose minimum d'acide sulfureux libre, est immédiatement après collé, puis conservé 24 heures à l'abri de l'air et filtré ensuite. On constate alors que la quantité de SO² qui reste est inférieure à celle qu'on avait introduite, et que le vin casse par aération, tandis qu'un témoin, sulfité, non collé, conservé, et aéré dans les mêmes conditions, ne casse plus. On ne doit donc coller un vin cassable, traité à la dose minimum de SO², qu'après l'avoir aéré.
- » En somme, ces faits montrent que le contact seul de l'acide sulfureux et de l'oxydase dans les vins cassables ne suffit pas pour détruire les propriétés de cette oxydase et que c'est plutôt l'oxygène de l'air qui paraît être le principal agent de destruction dans ce cas, ainsi que des expériences antérieures l'ont déjà fait supposer (¹).
- » Les résultats qui précèdent expliquent encore l'erreur de quelques experimentateurs qui ont accusé l'acide sulfureux d'être inefficace contre la casse des vins. Il n'est certainement pas l'agent actif contre l'oxydase, mais incontestablement un agent protecteur de la matière colorante du vin vis-à-vis des effets de la diastase oxydante.
- » Dans les conditions habituelles de sa conservation en fûts, le vin absorbe lentement de l'oxygène, soit par la diffusion de l'air à travers les parois des futailles, soit pendant les ouillages ou les soutirages à l'air. Cette aération lente des vins cassables traités par l'acide sulfureux est le plus souvent suffisante pour détruire l'oxydase, à la condition toutefois que la quantité de SO² employée pour la protection de la couleur soit un peu supérieure à la dose minimum, afin que la différence compense les pertes de SO² libre dues à sa transformation en SO² combiné, toujours assez faible à basse température.
- » Mais il est prudent, dans les cas graves, d'augmenter un peu l'aération normale du vin, ce qui favorise en outre la disparition de l'effet décolorant de l'acide sulfureux. »

⁽¹⁾ Comptes rendus, juillet 1897 et février 1898.

GÉOLOGIE. — Sur la coupe géologique du massif du Simplon.

Note de M. MAURICE LUGEON, présentée par M. Marcel Bertrand.

- « Les coupes du massif du Simplon publiées par MM. Schardt et Golliez et celles dessinées par M. Schmidt (†) à travers la prolongation orientale de ce massif présentent un entrelacement très particulier des plis.
- » Dans les profondes vallées qui convergent à Crevola, Gerlach a déjà révélé l'existence d'un pli couché considérable dont le noyau est formé par le gneiss d'Antigorio. Cet anticlinal couché vers le nord a été pleinement démontré par les travaux actuels de la percée du tunnel du Simplon.
- » Au-dessus de ce pli les coupes jusqu'ici publiées dessinent des anticlinaux couchés ou déjetés, mais déversés en sens inverse, c'est-à-dire vers le sud. Leurs noyaux sont formés par les gneiss du Monte-Leone et du Lebendun. Ainsi comprises, ces coupes ne sont explicables que par deux poussées dirigées en sens opposé, phénomène analogue au célèbre doublepli de Glaris.
- » J'ai montré dernièrement que ce grand accident des Alpes suisses devait être expliqué selon l'hypothèse proposée en 1884 par M. Marcel Bertrand, par un ou plusieurs plis simples venus du sud (2).
- » Je propose aujourd'hui une hypothèse analogue pour interpréter les gneiss du Monte-Leone et du Lebendun.
- » Jusqu'à ce jour, la charnière frontale, qui devrait regarder le sud, de ces plis de gneiss n'a jamais été rencontrée, même au point où le massif cristallin du Lebendun paraît, dans l'hypothèse de plis ayant marché vers le sud, sortir des schistes lustrés dans les hauteurs qui dominent la vallée de la Diverie.
- » Les massifs de gneiss d'Antigorio et du Monte-Leone s'élèvent transversalement à leur direction de poussée vers l'est; autrement dit, le plan axial de ces plis couchés descend lentement vers l'ouest, de telle sorte que ces masses s'enfoncent en profondeur sous les hautes régions du Laquinhorn (³). Dans son extrémité orientale, le massif de gneiss du Monte-Leone

⁽¹⁾ Livret-Guide géologique dans le Jura et les Alpes suisses, 1894.

⁽²⁾ Compte rendu sommaire, Société géologique de France, 17 février 1902.

⁽³⁾ Voir Carte géologique suisse au 100000, feuille XVIII.

plane et s'arrête dans l'Ofenhorn sur des masses considérables de schistes lustrés. Cette disposition n'est pas applicable à un massif ayant racine en profondeur, mais est celle d'une tête anticlinale d'un grand pli couché venant du sud, soit d'un pli frontal légèrement plongeant dont la charnière serait enfouie en partie dans les schistes lustrés. Il en serait de même du gneiss du Lebendun.

- » A la Cistella, des lambeaux de recouvrement de gneiss sont absolument comparables aux lambeaux du Hannstock et de la Sardona dans les Alpes glaronaises, fragments renversés qui peuvent tout aussi bien appartenir, dans l'hypothèse du double pli, au pli nord qu'au pli sud. On voit la similitude très remarquable du phénomène des Alpes de Glaris avec celui du Simplon.
- » Le pli couché du gneiss d'Antigorio disparaît à la surface du sol à Gondo, grâce au plongement vers l'ouest de tout le massif. Il en est de même du pli couché du Monte-Leone et cette disposition, au sud du village de Simplon, montre la jonction complète entre la tête anticlinale jusque-là isolée et sa racine.
- » En effet, les gneiss du Monte-Leone sont liés à ceux du Seehorn par une disposition périclinale des couches, fait dù simplement à la plongée du pli transversalement à sa direction de poussée. On voit alors que la bande de gneiss qui s'étend du Seehorn à Crévola, par la chaîne du Pizzo d'Albione, et plus loin sur le massif tessinois, représente la racine d'un énorme pli couché vers le nord dont la tête forme le massif de gneiss qui du Monte-Leone s'étend à l'Ofenhorn.
- » Le massif du Lebendun représente ou bien la tête d'un pli indépendant ou encore celle d'un repli de la nappe que nous venons de reconstruire.
- » Ainsi le massif gneissique du bassin donne lieu à des nappes considérables superposées dirigées vers le nord. Ces grands plis se retrouvent encore à l'est, dans le massif du Tambo et de la Suretta. A l'ouest, les Cartes géologiques ne permettent pas de suivre le phénomène qui doit certainement s'y propager. Le dôme du mont Rose sera sans doute considéré un jour comme la carapace d'un grand pli couché incurvé sur lui-même, dont la charnière frontale est enfouie et dont le flanc renversé est caché en profondeur. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — Sur les fragments de pierre ponce des fonds océaniques. Note de M. J. THOULET.

- « A la suite d'expériences antérieures (Comptes rendus, 15 octobre 1900) relatives aux pierres ponces trouvées sur le lit de l'océan, j'ai établi que, dans l'eau douce, des fragments de ponce de la grosseur d'un grain de blé pouvaient déjà tomber après deux ou trois jours de flottage, tandis que des fragments gros comme une noix exigeraient environ deux mois.
- » J'ai répété ces expériences avec de l'eau salée ayant pour densité 1,0244 à 21°.
- » 10 fragments de pierre ponce, de dimensions à peu près régulièrement croissantes, ont été exactement pesés secs. Leur poids variait de 0^g,0105 à 15^g, 2137. Ils ont été abandonnés flottant sur l'eau salée, dans deux bocaux fermés. On agitait de temps en temps.
- » Après 17 mois, 6 fragments surnageaient encore; les seuls tombés ont été un fragment pesant 08, 1057 après 5 jours, un second pesant 08, 2149 après 7 jours, un troisième pesant 5,86118 après 30 jours, et un quatrième pesant 08,0105 après 36 jours.
- » A ce moment, le fragment pesant sec 35,5666, de la grosseur d'une noix, encore parfaitement flottant, pesait 85,582 après avoir été rapidement essuyé, et humide.
- » Placé sous la cloche pneumatique, sur l'eau de densité 1,0244, il a fini par tomber, à la pression atmosphérique, après avoir dégagé de nombreuses bulles d'air. Immédiatement retiré de l'eau et rapidement essuyé, son poids humide était de 95,966.
- » En 17 mois, ce fragment avait absorbé 55, 115 d'eau salée, c'est-à-dire 1,4 fois son poids primitif. Au moment où il est tombé, il en avait absorbé en tout 6,399, c'est-à-dire 1,8 fois son poids primitif. Si l'on suppose que l'absorption se soit effectuée d'une façon régulière, il ne serait donc guère tombé qu'après 22 mois de flottage....
- » De l'expérience qui précède, tout approximative qu'elle soit, car la porosité des ponces est très variable, on a lieu de conclure que les fragments qu'on rencontre sur le lit de l'océan, s'ils étaient d'origine subaérienne, auraient flotté pendant un temps d'une durée presque illimitée avant de tomber au fond. Ils auraient donc eu les plus fortes chances de se séparer les uns des autres, s'ils avaient d'abord été groupés, et d'atteindre isolément un rivage quelconque. On est donc fondé à attribuer à la grande majorité des fragments du fond une origine subocéanique, à penser qu'ils n'ont jamais flotté à la surface, en d'autres termes qu'ils proviennent de volcans sous-marins actuellement en activité.

» On fait chauffer légèrement un fragment de pierre ponce, on le jette dans l'eau froide; il tombe à travers l'eau, descend à quelques centimètres, puis remonte à la surface, reste immobile un court instant, puis descend au fond et y reste. Refroidi, mis sous la cloche pneumatique, il dégage des bulles gazeuses. La surface du fragment a pris une teinte un peu grise; le fragment lui-même est devenu friable.

» Fortement chauffé au four à mouffle et étonné, il tombe immédiatement au fond de l'eau et y demeure. Un morceau gros comme une prune a pris dans toute sa masse une teinte rouge foncé, dégage de l'air sous la cloche pneumatique et est devenu

extrêmement friable.

- » Lorsque le fragment de ponce est chauffé, peu ou beaucoup, l'air ou les gaz contenus dans ses cavités se sont dilatés; quand on l'étonne, l'air se contracte par refroidissement, l'eau ambiante prend sa place, le fragment s'alourdit et tombe au fond. En définitive, sa position d'équilibre au sein de l'eau dépend du volume des pores remplis d'air ou de gaz en quantité fonction de la température. Cette position est, par suite, fonction du volume et du poids du fragment, c'est-à-dire de sa densité apparente et de la différence de température entre le fragment et le liquide au moment de l'étonnement, enfin de la pression qui dépend elle-même de la profondeur de l'eau.
- » Supposons un fragment de ponce jaillissant d'un évent volcanique sous-marin. S'il est gros et si sa température est suffisamment basse, il sera étonné au contact de l'eau. Dans des conditions favorables, la profondeur de la mer étant faible, il s'élèvera jusqu'à la surface où il flottera et il finira par être poussé par les courants et le vent sur un rivage quelconque. Ou bien il s'arrêtera entre deux eaux à l'état de parfaite flottaison et, faisant en quelque sorte corps avec le liquide, il suivra ses mouvements et sera entraîné. Incapable de s'élever davantage une fois qu'il a pris la température du milieu ambiant, il ne peut que descendre sur le fond. Dans le cas le plus fréquent, il s'imbibera d'eau immédiatement, s'étonnera et se transformera en boue rouge étalée sur le fond.

» L'étude de fonds marins provenant des parages des Açores et récoltés par le Prince de Monaco m'a fourni un grand nombre de particularités qui me paraissent prêter un sérieux appui aux considérations précédentes. »

MÉDECINE. — De la radiométrie et de son application à la pelvimétrie. Note de M. Th. Guilloz, présentée par M. d'Arsonval.

« La méthode la plus rigoureuse de radiométrie consiste à obtenir sur la même plaque photographique, le sujet étant immobile, deux projections coniques qui servent ensuite à déterminer, par un graphique ou par le calcul, la projection orthogonale cotée des différents points intéressants. Les centres de ces projections coniques doivent être choisis de manière à simplifier les constructions géométriques ou les calculs.

» Deux positions intéressantes s'offrent immédiatement :

- » Premier procédé. Dans l'une, les deux centres d'émission sont sur une ligne horizontale parallèle au plan de la plaque horizontale également. Un fil métallique fin, tendu autour de la plaque entourée de papier noir, représente la projection verticale de l'horizontale joignant les deux centres d'émission. La projection de ces deux centres d'émission se marque par l'intersection de deux fils croisant le premier à angle droit.
- » Les lignes joignant les points homologues de la double projection radiographique sont parallèles entre elles et parallèles à la projection de la ligne joignant les deux cathodes. Des tiges métalliques verticales, suspendues au-dessous d'un cadre de bois horizontal placé au-dessus de la plaque, et que l'on dispose au voisinage du sujet, donnent des projections dont les points de concours doivent coïncider avec les projections des centres d'émission indiqués précédemment sur la plaque. Ces contrôles permettent de juger immédiatement avant d'établir les calculs si les conditions énoncées ont été bien remplies.
- » La projection orthogonale cotée obtenue au moyen de la double projection conique radiographique soit par un graphique, soit par le calcul, donnera les distances des points relevés sur cette projection. Il n'est évidemment pas nécessaire de repérer la position de la plaque par rapport au sujet. Le seul point délicat dans l'application de la méthode consiste à bien marquer sur la double projection les points correspondant à la projection d'un même point du corps. La détermination est rigoureuse dans le cas où il s'agit de repères métalliques réguliers fixés à la surface du corps (grains de plomb). Si les repères sont des rebords osseux, il est préférable d'employer la deuxième ou la troisième méthode.
- » Un compas à quatre branches est réglé de telle façon que les pointes de trois branches (latérales) reposant sur les trois repères, la pointe de la quatrième tige (tige centrale), supposée poussée jusqu'à une division déterminée, viendrait rencontrer le corps étranger en pénétrant dans les tissus au point d'élection choisi par le chirurgien. Ce point d'entrée peut être choisi, car en déplaçant latéralement la tête du compas portant la branche centrale, les trois pointes latérales étant toujours supposées en coïncidence avec les repères, on change l'obliquité de la tige centrale par rapport au plan des repères, c'est-à-dire le point où, après réglage, la tige pénétrerait dans les tissus pour tomber sur le corps étranger.
- » Deuxième procédé. On fait sur la même plaque photographique horizontale une première pose, l'anticathode étant à une hauteur déter-

minée, puis une deuxième pose en rapprochant verticalement l'anticathode. Des tiges métalliques verticales, disposées au-dessus de la plaque tout autour du sujet, donnent des projections qui concourent en un point qui est le pied O de la verticale passant par les deux anticathodes.

» Les doubles projections a, a' d'un point A quelconque du sujet radiographié se trouvent sur une ligne qui passe par O, de même, également, la projection orthogonale α du point considéré. Cette projection α , ainsi que la cote qui y correspond, s'obtient par un graphique rapidement exécuté et qui consiste en un rabattement effectué autour de la ligne Oaa' du plan passant par le point A et les anticathodes. On peut également marquer sur la ligne Oaa' la position orthogonale α du point A après calcul des longueurs $O\alpha$ et de la cote $A\alpha$.

» La projection orthogonale s'obtient plus rapidement par le second procédé que par le premier, mais la méthode ne détermine pas avec précision les cotes des points voisins de la verticale suivant laquelle on a déplacé l'anticathode. Cette méthode, qui peut présenter son utilité pour déterminer la situation relative des fragments dans les fractures, s'applique bien en particulier à la radiopelvimétrie. La verticale suivant laquelle se déplace l'anticathode est projetée au milieu du bassin, tombant, le sujet étant couché, sur la ligne ombilico-pubienne à 5cm ou 6cm au-dessus du pubis. La situation du plan du détroit supérieur par rapport au plan horizontal de la plaque est indifférente, puisque les distances s'obtiennent entre les divers points cotés de la projection orthogonale.

» Troisième procédé. — Ce procédé, qui n'est qu'une variante du précédent, consiste à considérer, comme première approximation, la projection radiographique obtenue, quand l'anticathode est à 3^m de la plaque, comme une projection orthogonale. La seconde projection est obtenue en abaissant verticalement le tube à une distance d (40^{cm} ou 50^{cm}) de la plaque.

» Soit $O \alpha a'$ la ligne qui joint les projections du même point A; la cote $A \alpha$ de α sera $h \times \frac{a'}{a'} \frac{O}{a'}$.

» Malgré qu'il soit préférable d'opérer sur le même cliché, on peut (sans déplacer le corps du sujet qu'il n'est pas nécessaire de faire reposer sur la plaque et qu'on peut maintenir un peu au-dessus) séparer la projection orthogonale de la projection rapprochée, puis se servir de calques qui, après superposition homothétique, détermineront, comme précédemment, les cotes intéressantes. Tirant une épreuve de la projection éloignée, on fournira donc une projection orthogonale cotée du bassin (carte du bassin) permettant la mesure de ses dimensions.

» M. Varnier (Comptes rendus, 21 janvier 1901) a pensé, par un seul radiotype pris à grande distance, déterminer sur l'image les diamètres utiles à l'accoucheur. Laissant même de côté les mesures du petit bassin dont parle M. Varnier, ce procédé n'est suffisamment exact que si le plan du détroit supérieur est parallèle à la plaque. Or il

n'existe pas de moyen sûr et pratique pour assurer ce parallélisme. Bien plus, dans les bassins viciés, le détroit supérieur n'est plus un plan.

» Les doubles contours intérieurs radiographiques du détroit supérieur (projection à 3^m et projection à 0^m,50) peuvent être considérés comme les projections des mêmes points du détroit supérieur.

» La radiographie prise à grande distance est utile pour donner une image du bassin, mais c'est seulement si l'on a coté l'élévation de ses divers points que l'on peut

aborder la mesure assez approximative de ses dimensions.

» On peut encore (les erreurs deviennent alors insignifiantes) corriger rapidement après coup, par des calculs très simples, l'erreur qui résulte de ce que la projection, prise à 3^m, est considérée comme orthogonale. »

M. Foveau de Courmelles adresse une réclamation de priorité, au sujet du premier appareil photothérapeutique qui ait été construit, et des constatations thérapeutiques qui se rapportent à ce mode de traitement.

(Commissaires: MM. Lippmann, d'Arsonval.)

M. Сн. Degagny adresse une Note intitulée : « Recherches sur la fécondation chez les Végétaux ».

La séance est levée à 3 heures trois quarts.

M. B.